

明 細 書

プラズマ発生方法、クリーニング方法および基板処理方法

技術分野

- [0001] 本発明は一般に半導体装置の製造方法に係り、特にプラズマを使ったクリーニング方法および基板処理方法に関する。また本発明はプラズマ発生装置に係り、特にプラズマ着火方法に関する。
- [0002] プラズマ発生装置は半導体装置や液晶表示装置の製造において広く使われている。例えばプラズマ発生装置を使うことにより、半導体基板中に形成された不純物元素の濃度分布が変化しないような低温において成膜処理あるいはエッチング処理を実行することができる。またプラズマ発生装置は、基板処理を行った後、処理容器内部をクリーニングするのに使われている。

背景技術

- [0003] 図1は、従来の典型的な枚葉式CVD装置10の構成を示す。
- [0004] 図1を参照するに枚葉式CVD装置10は、加熱機構(図示せず)を含み被処理基板12Aを保持するサセプタ12を含み、真空ポンプ13により遮断バルブ13Aおよびコンダクタンスバルブ13Bを介して排気される処理容器11を含み、前記処理容器11中には、原料ガス供給系15からラインL1およびバルブV1を介して原料ガスを供給されるシャワーヘッド14が、前記サセプタ12上の被処理基板12Aに対面するように設けられている。
- [0005] 前記原料供給系15は原料ガス源15Aー15Cを含み、前記原料ガス源15A中の原料ガスは前記ラインL1にバルブ15VAを介して、前記原料ガス源15B中の原料ガスは前記ラインL1にバルブ15VBを介して、また前記原料ガス源15C中の原料ガスは前記ラインL1にバルブ15VCを介して、供給される。
- [0006] 前記ラインL1を通して供給された原料ガスは前記処理容器11中のプロセス空間に、前記シャワーヘッド14を介して放出され、前記被処理基板12Aの表面における分解反応により、前記被処理基板12の表面に所望の成膜が生じる。
- [0007] 図1の枚葉式CVD装置10では、前記処理容器11には、図示を省略したゲートバ

ルブ構造が前記被処理基板12Aの出し入れのために設けられており、前記ゲートバルブ構造は基板搬送室に結合されている。前記枚葉式CVD装置10は、前記基板搬送室に結合された他の処理装置と共に、枚葉式基板処理システムを構成する。

- [0008] このような枚葉式処理システムを構成する枚葉式CVD装置10では、成膜処理の際に基板温度をサセプタ12中に形成した加熱装置により制御しており、処理容器10の壁面は、比較的低い、例えば室温〜150℃程度の温度に保持される(コールドウォール)。
- [0009] このようなコールドウォール型のCVD装置では、被処理基板12A上への成膜時に処理容器11の内壁面への反応生成物の堆積がある程度生じるのが避けられず、このため一又は複数の被処理基板の成膜処理が終了するごとに、前記処理容器11内部にエッチング性のクリーニングガスを流し、堆積物を除去するクリーニング工程が行われる。
- [0010] 特に最近の超微細化半導体装置の製造に使われるCVD装置の場合、所定の初期プロセス条件を回復させるために、頻繁に、理想的には被処理基板を1枚処理するたびに、クリーニング工程を行うのが望ましい。しかしこのように頻繁にクリーニング工程を行う場合には、クリーニング時間が半導体装置の製造スループットを大きく低下させる要因となる。
- [0011] このため、図1のCVD装置では、前記処理容器11の外部に、エッチングガス源16Aおよびプラズマガス源16B、さらにリモートプラズマ源16Cよりなるクリーニングモジュール16を設け、前記リモートプラズマ源16Cにより形成された反応性の高いエッチングガスをラインL2およびバルブ16V_Cを介して前記処理容器11内部のプロセス空間へと供給するようにしている。このようにプラズマ源を処理容器11の外部に設けることにより、高エネルギーのプラズマによる処理容器11内壁の損傷が回避され、安定なクリーニングを行うことが可能になる。またプラズマ中に形成されるイオンはリモートプラズマ源16Cから処理容器11へ輸送される途中に電子と再結合するため、図1の構成では反応を促進するラジカルのみが処理容器11中に供給される。
- [0012] なお図1において前記エッチングガス源16AはNF₃などのフッ素を含むエッチングガスを前記リモートプラズマ源16Cにバルブ16VAを介して供給し、また前記プラズ

マガス源16BはArなどの希ガスを前記リモートプラズマ源16Cに、バルブ16VBを介して供給する。

- [0013] なお、前記フッ素を含むクリーニングガスとしては、前記 NF_3 などハロゲン化合物の他に、 CH_3COOH など、非ハロゲン化合物が使われることもある。また前記プラズマガス源16Bからの希釈ガスとしてはAr以外にHe, Ne, Kr, Xeなどが使われることもあり、さらに前記希釈ガスとして、希ガス以外に H_2O , O_2 , H_2 , N_2 , C_2F_6 などが使われることもある。
- [0014] このようなリモートプラズマ源16Cとしては、図2Aに示す誘導結合(ICP)型プラズマ発生装置20、図2Bに示す電子サイクロトロン共鳴(ECR)型プラズマ発生装置30、図2Cに示すヘリコン波励起型プラズマ発生装置40、図2Dに示すマイクロ波共振器型プラズマ発生装置50、図2Eに示すトロイダル型プラズマ発生装置60などが知られている。また処理容器11の内部に設けられるプラズマ源として、図3に示す平行平板(CCP)型プラズマ発生装置70が使われている。
- [0015] 図2AのICP型プラズマ発生装置20では、内部でプラズマが発生されるプラズマ容器21の周囲に高周波コイル22を巻回し、これを高周波電源23により駆動することで、前記プラズマ容器内にプラズマを形成する。
- [0016] さらに図2BのECR型プラズマ発生装置30では、内部でプラズマが発生されるプラズマ容器31内部の空間に、前記プラズマ容器31の周囲に磁石32を配置することにより磁界を印加し、さらにこの状態で前記容器31内部のガスにマイクロ波電源33からマイクロ波を供給することにより、前記容器31内部のガスに電子サイクロトロン共鳴を誘起する。
- [0017] 図2Cのヘリコン波型プラズマ発生装置40では、内部でプラズマが発生されるプラズマ容器41に磁石44が近接して設けられ、さらに前記プラズマ容器41に近接してループアンテナ42が設けられる。このループアンテナを高周波電源43からの高周波電力で駆動し、前記プラズマ容器41内にヘリコン波を伝播させることにより、高密度プラズマを形成する。
- [0018] 図2Dのマイクロ波共振器型プラズマ発生装置50では、内部でプラズマが形成されるプラズマ容器51がマイクロ波共振器を形成し、このマイクロ波共振器にマイクロ

波電源52からのマイクロ波を電界により駆動することにより、プラズマを形成する。

- [0019] 図2Eのトロイダル型プラズマ発生装置60では、ガス入口61Aとガス出口61Bとを設けられた循環的なガス通路61が設けられており、前記ガス通路61の外側には、高周波コイル62が巻回されている。
- [0020] そこで前記ガス入口61Aに導入されたArなどの希ガスは、前記循環ガス通路61中を周回するが、その際に前記高周波コイル62をマイクロ波により駆動することにより、前記希ガス中にプラズマが誘起される。
- [0021] さらに図3のCCP型プラズマ発生装置70では、内部でプラズマが発生されるプラズマ容器71内に一对の平行平板電極71A,71Bを配置しており、これを高周波電源72により駆動することで、前記電極間にプラズマを形成する。すなわち図3のプラズマ発生装置70はそれ自体がプラズマ処理装置を構成し、前記プラズマ容器71が処理容器として使われる。この場合、前記下部電極71Bがサセプタとなり、この上に被処理基板が載置される。
- [0022] 特に図2Eのトロイダル型プラズマ発生装置では、プラズマ発生が発生装置の壁面から離れて生じ、処理容器11内部のプロセス空間へのイオンなど、質量の大きな荷電粒子の導入が少ない好ましい特徴が得られるため、図1のプラズマ処理装置10において、かかるトロイダル型プラズマ発生装置リモートプラズマ源16Cとして使うのが好ましいと考えられている。
- [0023] 図4は、このような前記リモートプラズマ源16Cとして使われる前記図2Eに示したトロイダル型プラズマ発生装置60をより詳細に示す。
- [0024] 図4を参照するに、プラズマ発生装置60はガス入口61Aとガス出口61Bとを設けられた循環的なガス通路61を有し、前記ガス通路の外側には、高周波コイル62が巻回されている。
- [0025] そこで前記ガス入口61Aに導入されたArなどの希ガスは、前記循環ガス通路61中を周回するが、その際に前記高周波コイル62を高周波電力により駆動することにより、前記希ガス中にプラズマを誘起する。このようにして誘起されたプラズマが前記ガス通路61中を高速で周回するにつれて前記ガス通路61中には図4中に実線61aで示した周回的な電流路が形成され、さらに前記高周波コイルが形成する磁力線が図4

中、破線61bに示すように前記電流路61aに一致した経路に絞り込まれる。このように磁力線が経路61bに絞り込まれるとプラズマ中の電子やイオンが前記磁力線経路61bに一致する電流路61aに絞り込まれ、前記電流路61a中の電流密度がさらに増大するが、このような電流密度の増大は前記磁力線経路61bへのさらなる磁力線の絞込みを生じる。

- [0026] 図4のトロイダル型のプラズマ発生装置60では、このように高密度プラズマは前記循環ガス通路61を画成する壁面から離れた位置に形成されるため、特に高エネルギーに加速された電子による壁面のスパッタが少なく、汚染の少ないプラズマの形成が可能になる。またこのような汚染の少ないプラズマは安定に維持される。

[特許文献1] 米国特許第6374831号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0027] このように、図4のトロイダル型のプラズマ発生装置60では、いったん高密度プラズマが形成されるとそれを安定に維持することができるが、上記の説明からもわかるように、プラズマの着火については課題を有している。この問題は、例えば図4のプラズマ発生装置60を図1のCVD装置10においてリモートプラズマ源16Cとして使った場合に特に顕著に顕れる。

- [0028] 図1を再び参照するに、前記CVD装置10においては NF_3 エッチングガスが前記リモートプラズマ源16Cに供給されているが、 NF_3 や F_2 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 ClF_3 などのエッチングに使われるフッ素を含む化合物は電離エネルギーがArに比べて非常に大きく、このため前記リモートプラズマ源16C中において前記Arガス源16BからのArガスに電気陰性度の高いFを含む NF_3 などのフッ素を含むエッチングガスが添加された場合、前記リモートプラズマ源16C中におけるプラズマの着火が困難になる問題が生じる。

- [0029] 図5は、本発明の発明者が本発明の基礎となる研究において、図1のCVD装置10においてリモートプラズマ源16Cとして図4のトロイダル型装置60を使い、前記リモートプラズマ源16Cに供給されるAr/ NF_3 混合ガス中における NF_3 ガスの割合を様々に変化させてクリーニングを行った場合の、クリーニング速度と NF_3 ガス濃度との関係

を示す。ただし図5の実験では、前記図4の循環ガス通路61中の圧力を1333Pa(10Torr)に設定し、サセプタ12の温度を100℃、またArガスとNF₃ガスの合計流量を1500SCCMとした条件下で、前記図1の基板12A上に形成された熱酸化膜のエッチング(クリーニング)を行っている。図中、縦軸のクリーニング速度は、前記熱酸化膜の毎分あたり膜厚変化率を示す。前記リモートプラズマ源16Cは、周波数が400kHzの高周波により駆動している。

- [0030] 図5を参照するに、クリーニング速度はAr/NF₃混合ガス中におけるNF₃ガス濃度が増大するにつれて増大するのがわかる。このことから、1200Paの圧力下で500nm/分以上のクリーニング速度を実現しようとする、前記リモートプラズマ源16Cに供給されるAr/NF₃混合ガスには、少なくとも5%の濃度(=Ar/(Ar+NF₃))になるようにNF₃を添加するのが望ましいことがわかる。
- [0031] 図6は、図1のCVD装置10におけるクリーニング速度とNF₃ガス分圧との関係を示す。ただし図6の実験も本発明の発明者が本発明の基礎となる研究において行ったものであり、リモートプラズマ源16Cとして図4のトロイダル型プラズマ発生装置60を使っている。ただし図6の実験では、前記リモートプラズマ源16Cに供給されるNF₃ガスの濃度を45%に設定し、Ar/NF₃混合ガスの全流量を1500SCCMに設定した条件下において、前記処理容器11内の全圧を変化させながら前記熱酸化膜のエッチングを行っている。
- [0032] 図6を参照するに、NF₃ガスの濃度を固定した場合には、処理容器11内の全圧(従ってNF₃ガス分圧)を増大させることにより、熱酸化膜のエッチング速度、すなわちクリーニング速度が増大することがわかる。図6の関係からは、NF₃の濃度を45%に設定した場合、約266Pa(2Torr)以上の圧力において毎分500nmを超えるクリーニング速度(エッチング速度)が実現されているのがわかる。
- [0033] 図5、6の結果は、前記図1のCVD装置10において図4に示すトロイダル型プラズマ発生装置60をリモートプラズマ源16Cとして使った場合、前記リモートプラズマ源16Cに供給されるAr/NF₃混合ガス中のNF₃ガス濃度あるいは分圧を増大させることにより、毎分500nmを超えるクリーニング速度が実現できることを示しており、従って図1のCVD装置10においてクリーニングを効率良く行うには、このようにNF₃ガス濃

度を増加させるのが好ましいことがわかる。

[0034] さらに図7は、図4のトロイダル型プラズマ発生装置60におけるプラズマ維持パワーと、前記プラズマ発生装置60に供給されるAr/NF₃混合ガス中のNF₃濃度との関係を示す。ただし図7の実験も本発明の発明者が本発明の基礎となる研究において行ったものであり、全圧を10Torr、前記Ar/NF₃混合ガスの全流量を1500SCCMに設定した条件下において、プラズマの発生を行っている。

[0035] 図7を参照するに、いったんプラズマが形成されると、NF₃ガスの濃度が増大しても、供給されるRFパワーを増大させることにより、プラズマを維持することができるのがわかる。一方、図7の関係は、Ar/NF₃混合ガスの濃度を増大させた場合には、プラズマを維持するのに大きなRFパワーが要求されることをも示している。前記Ar/NF₃混合ガス中のNF₃濃度がゼロの場合には、ごくわずかのRFパワーでプラズマが維持されるのがわかる。

[0036] さらに図8は、図4のトロイダル型プラズマ発生装置60におけるプラズマ維持パワーと、前記プラズマ発生装置60に供給されるAr/NF₃混合ガスの全圧との関係を示す。ただし図8の実験も本発明の発明者が本発明の基礎となる研究において行ったものであり、Ar/NF₃混合ガス中のNF₃濃度を45%に、また前記Ar/NF₃混合ガスの全流量を1500SCCMに設定した条件下において、プラズマの発生を行っている。

[0037] 図8より、前記Ar/NF₃混合ガス中におけるプラズマ維持パワーは、全圧が低下すると減少し、例えば全圧が約333Pa(2.5Torr)では3kW程度の高周波パワーでプラズマが維持されることがわかる。これに対し、全圧が約2000Pa(15Torr)の場合、4kWを超えるRFパワーを投入しなければプラズマを維持できないことがわかる。

[0038] このように、図4のトロイダル型プラズマ発生装置60では、いったんプラズマが着火すれば高いNF₃分圧あるいは濃度において、大きなRFパワーを投入することにより効率よくプラズマエッチングあるいはプラズマクリーニングを行うことができるが、先にも述べたように、トロイダル型のプラズマ発生装置では、特にNF₃など電気陰性度の高い元素を含むガスを供給した場合、プラズマの着火が困難になる問題点を有している。図4のトロイダル型プラズマ発生装置60では、ArガスにNF₃ガスがわずかに添加されただけでも、プラズマは着火しなくなる。また全圧が高くなるとプラズマは着火

しなくなる。この問題点は、図7, 8のプラズマ維持パワーと NF_3 濃度あるいは分圧、さらにプラズマ維持パワーと全圧との関係からも示唆されるものである。

- [0039] このプラズマ着火の問題を回避するために、従来はリモートプラズマ源16Cの着火時にはAr100%ガスを供給し、プラズマが形成された時点でフッ素を含むエッチングガスをこれに添加することが行われていた。例えば特許文献1を参照。先に図5〜8で説明した実験でも、プラズマの着火は、このようにプラズマ着火時にAr100%ガスを使うことで行っている。
- [0040] しかし、このような従来の方法では、プラズマ着火時に図4の循環ガス通路61を十分にパージして NF_3 ガスを除去しなければプラズマが着火できないため、特に最近の、例えば設計ルールが $1\mu\text{m}$ 以下の超微細化半導体装置の製造に際して要求される頻繁な処理容器のクリーニング、例えば基板を1枚処理するたびに処理容器11のクリーニング処理を行おうとすると、非常に長い処理時間がかかってしまい、基板処理スループットが大きく低下してしまう。
- [0041] また従来、ハロゲンを含むクリーニングガスをプラズマ発生装置に供給した状態でプラズマを着火しようとする、図2A〜2Fあるいは図3のいずれの形式のプラズマ発生装置であっても、先に述べたようにプラズマ着火が困難になるため、高い駆動電圧を印加せざるを得ないが、このように高い駆動電圧を印加していると、プラズマが着火した瞬間にコイルや電極を含む駆動系のインピーダンスが大きく変化し、オーバーシュートした駆動電圧が前記駆動系や高周波電源を破損させる恐れがある。
- [0042] そこで本発明は上記の問題点を解決した、新規で有用なプラズマ着火方法、クリーニングおよび基板処理方法を提供することを概括的課題とする。
- [0043] 本発明の他の課題は、トロイダル型プラズマ発生装置において、Arガスと NF_3 ガスの混合ガスに対してプラズマを着火させるプラズマ着火方法、およびかかるトロイダル型プラズマ発生装置を使った基板処理方法を提供することにある。
- [0044] 本発明の他の課題は、低電圧においてプラズマを着火でき、もって高電圧による電源やコイル、電極などの損傷を回避できるプラズマクリーニング方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0045] 本発明は、
ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、
前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置
におけるプラズマ発生方法であって、
前記ガス通路中に、少なくとも5%の NF_3 を含むArガスと NF_3 ガスの混合ガスを供給し、
前記コイルを高周波電力により駆動してプラズマを着火する工程を含み、
前記プラズマ着火工程は、6.65〜66.5Paの全圧下において実行されることを特徴とするプラズマ発生方法を提供する。

[0046] 本発明はまた、
ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、
前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置
におけるプラズマ発生方法であって、
前記ガス通路中に、少なくとも5%の F_2 を含むArガスと F_2 ガスの混合ガスを供給し、
前記コイルを高周波電力により駆動してプラズマを着火する工程を含み、
前記プラズマ着火工程は、6.65〜66.5Paの全圧下において実行されることを特徴とするプラズマ発生方法を提供する。

[0047] 本発明はまた、
排気系により排気され、リモートプラズマ源を結合された処理容器のクリーニング方法であって、
前記リモートプラズマ源は、ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、
前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置よりなり、
前記クリーニング方法は、前記リモートプラズマ源において、Fを含むラジカルを形成する工程と、
前記ラジカルを前記処理容器内部に供給し、前記ラジカルにより前記処理容器内部をクリーニングする工程とを含み、
前記ラジカルを形成する工程は、
前記ガス通路中に、Arガス中に少なくとも5%の濃度で NF_3 または F_2 をクリーニング

ガスとして含む混合ガスを、プラズマが着火する第1の圧力において供給し、前記コイルを高周波電力により駆動してプラズマを着火する工程と、

前記ガス通路中における前記混合ガスの全圧を、前記プラズマを維持しつつ、第2の圧力まで増大させる工程とを含み、

前記クリーニング工程は、前記第2の圧力において前記処理容器内部をクリーニングすることを特徴とするクリーニング方法を提供する。

[0048] 本発明はまた、

排気系により排気され、リモートプラズマ源を結合された処理容器中における基板処理方法であって、

前記リモートプラズマ源は、ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置よりなり、

前記基板処理方法は、前記リモートプラズマ源において、Fを含むラジカルを形成する工程と、

前記ラジカルを前記処理容器内部に供給し、前記ラジカルにより前記処理容器内において被処理基板表面をエッチングする工程とを含み、

前記ラジカルを形成する工程は、

前記ガス通路中に、Arガス中に少なくとも5%の濃度で NF_3 または F_2 をエッチングガスとして含む混合ガスを、プラズマが着火する第1の圧力において供給し、前記コイルを高周波電力により駆動してプラズマを着火する工程と、

前記ガス通路中における前記混合ガスの全圧を、前記プラズマを維持しつつ、第2の圧力まで増大させる工程とを含み、

前記エッチング工程は、前記第2の圧力において実行されることを特徴とする基板処理方法を提供する。

[0049] 本発明はまた、

処理容器内部を、プラズマ励起されたクリーニングガスのラジカルにより、第1の圧力帯でクリーニングするクリーニング方法であって、

プラズマ発生装置に希釈ガスとクリーニングガスの混合ガスを、前記第1の圧力帯よ

りも低い第2の圧力帯で導入し、プラズマを着火する工程と、

前記処理容器内部の圧力を、前記第2の圧力帯から前記第1の圧力帯まで増大させる工程を含むことを特徴とするクリーニング方法を提供する。

[0050] 本発明はまた、

処理容器中において被処理基板表面を、プラズマ励起されたエッチングのラジカルにより、第1の圧力帯でエッチングする基板処理方法であって、

プラズマ発生装置に希釈ガスとエッチングガスの混合ガスを、前記第1の圧力帯よりも低い第2の圧力帯で導入し、プラズマを着火する工程と、

前記処理容器内部の圧力を、前記第2の圧力帯から前記第1の圧力帯まで増大させる工程を含むことを特徴とする基板処理方法を提供する。

[0051] さらに本発明は、

処理容器内部を、プラズマ励起されたクリーニングガスのラジカルにより、第1の圧力帯でクリーニングするクリーニング方法であって、

プラズマ発生装置に希釈ガスとクリーニングガスの混合ガスを、前記第1の流量帯よりも低い第2の流量帯で導入し、プラズマを着火する工程と、

前記混合ガスの流量を、前記第2の流量帯から前記第1の流量帯まで増大させる工程を含むことを特徴とするクリーニング方法を提供する。

[0052] さらに本発明は、

処理容器中において被処理基板表面を、プラズマ励起されたエッチングのラジカルにより、第1の流量帯でエッチングする基板処理方法であって、

プラズマ発生装置に希釈ガスとエッチングガスの混合ガスを、前記第1の流量帯よりも低い第2の流量帯で導入し、プラズマを着火する工程と、

前記混合ガスの流量を、前記第2の流量帯から前記第1の流量帯まで増大させる工程を含むことを特徴とする基板処理方法を提供する。

発明の効果

[0053] 本発明によれば、トロイダル型のプラズマ発生装置において、ガス通路中に、少なくとも5%の NF_3 を含むArガスと NF_3 ガスの混合ガスを供給し、高周波電力により、6.65〜66.5Paの全圧下においてプラズマを着火することにより、Ar/ NF_3 混合ガスに

ついてプラズマを着火することが可能になり、その結果、プラズマを断続的に形成する必要がある枚葉式の基板処理システムなどにおいて、プラズマを着火しようとするたびに必要であった、リモートプラズマ源から NF_3 ガスをパージする工程が省略でき、クリーニングや基板処理のスループットを大きく改善することができる。またいったんプラズマが着火すると、プラズマを消滅させることなくプラズマ着火ポイントからクリーニングやエッチングが実行されるプロセスポイントまで移行することが可能になり、効率的なプラズマプロセスを実行することが可能になる。

- [0054] さらに本発明によれば、プラズマ着火時にガス圧を低減させることにより、ハロゲン化合物を含んだガスであっても低い電圧でプラズマ着火をすることが可能になる。これにより、これにより、プラズマ着火の瞬間の大きなインピーダンス変化に起因して生じる大きな電圧オーバーシュートの発生、およびこれによる駆動電源あるいは電極、コイルなどの破損が回避される。本発明では、このようにしてプラズマが着火した後、プラズマを維持したまま、所定のプロセス条件までガス圧を増大させることにより、所望のクリーニングプロセスあるいはエッチングプロセスを効率よく実行することが可能になる。また本発明によれば、ハロゲン化合物を含んだガスに対してプラズマが着火されるため、特に枚葉処理工程のように、プラズマを頻繁に断続する工程の場合、プラズマを着火するたびにハロゲン化合物を含むガスをパージする必要がなくなり、クリーニングあるいは基板処理のスループットが大きく向上する。

図面の簡単な説明

- [0055] [図1]本発明が適用されるCVD装置の構成を示す図である。
- [図2A]従来の誘導結合型プラズマ発生装置の概要を示す図である。
- [図2B]従来の電子サイクロトロン共鳴型プラズマ発生装置の概要を示す図である。
- [図2C]従来のヘリコン波励起型プラズマ発生装置の概要を示す図である。
- [図2D]従来のマイクロ波共振器型プラズマ発生装置の概要を示す図である。
- [図2E]従来のトロイダル型プラズマ発生装置の概要を示す図である。
- [図3]従来の平行平板型プラズマ発生装置の概要を示す図である。
- [図4]図1のCVD装置で使われる、従来のトロイダル型プラズマ発生装置の構成を示す図である。

[図5]プラズマクリーニングプロセスで使われるAr/NF₃混合ガス中のNF₃濃度とクリーニング速度との関係を示す図である。

[図6]プラズマクリーニングプロセスで使われるAr/NF₃混合ガスの全圧とクリーニング速度との関係を示す図である。

[図7]プラズマクリーニングプロセスで使われるAr/NF₃混合ガス中のNF₃濃度プラズマ維持パワーとの関係を示す図である。

[図8]プラズマクリーニングプロセスで使われるAr/NF₃混合ガスの全圧とプラズマ維持パワーとの関係を示す図である。

[図9]本発明の第1実施例によるプラズマ着火条件の探索を説明する図である。

[図10]本発明の第1実施例により見出されたプラズマ着火条件を示す図である。

[図11]本発明の第1実施例により見出された、プラズマ着火電圧と全圧との関係を示す図である。

[図12]本発明の第2実施例による、Ar/F₂ガスのプラズマ着火条件を示す図である。

[図13]本発明の第3実施例による、プラズマ着火ポイントから、プラズマクリーニングあるいはプラズマエッチングプロセスポイントまでの移行を示す図である。

[図14]本発明の第3実施例において使われる、ガス流量切り替え機構の構成を示す図である。

[図15]本発明の第3実施例によるプラズマクリーニング/エッチング工程のガスおよびRFパワー供給シーケンスを示す図である。

符号の説明

[0056] 10 CVD装置

11 処理容器

12 サセプタ

13 真空ポンプ

13A 遮断バルブ

13B コンダクタンスバルブ

14 シャワーヘッド

- 15 原料ガス供給系
 - 15A～15C 原料ガス源
 - 15V_A～15V_C バルブ
- 16 クリーニングモジュール
 - 16A クリーニングガス源
 - 16B Arガス源
 - 16a～16d 質量流量コントローラ
 - 16C リモートプラズマ源
 - 16V_A～16V_C バルブ
- 20 ICP型プラズマ発生装置
- 21 プラズマ容器
- 22 コイル
- 23 高周波電源
- 30 ECR型プラズマ発生装置
- 31 プラズマ容器
- 32 磁石
- 33 マイクロ波電源
- 40 ヘリコン波型プラズマ発生装置
- 41 プラズマ容器
- 42 ループアンテナ
- 43 高周波電源
- 44 磁石
- 50 マイクロ波共振器型プラズマ発生装置
- 51 マイクロ波共振器
- 52 マイクロ波電源
- 60 トロイダル型プラズマ発生装置
- 61 ガス通路
 - 61A ガス入口

61B ガス出口
62 高周波コイル
70 平行平板型プラズマ発生装置
71 プラズマ容器
71A, 71B 電極
72 高周波電源
L1 原料ガスライン
L2 クリーニングガスライン

発明を実施するための最良の形態

[0057] [第1実施例]

以下、本発明を好ましい実施例について説明する。

[0058] 先にも説明したように、トロイダル型プラズマ発生装置では、プラズマによるプラズマ発生装置壁面のスパッタリングが抑制されるため、プラズマを使った基板処理工程における汚染が少ない好ましい特徴があるものの、プラズマの着火が困難であり、プラズマ着火を行う場合には、 NF_3 など電気陰性度の大きいハロゲンを含むエッチングガスあるいはクリーニングガスを排除し、Arガス100%の雰囲気において着火を実行する必要があった。

[0059] このように従来、トロイダル型プラズマ発生装置では、プラズマの着火はArガス100%の雰囲気中においてのみ可能であることが一般的に受け入れられていた。これに対し本発明の発明者は、減圧環境下においては電子の平均自由行程が長くなることに着目し、トロイダル型のプラズマ発生装置においても、通常のクリーニングやエッチングに使われるよりも低圧の減圧環境下において高周波電界を印加した場合、電子が電界により大きく加速される結果、大きなエネルギーを獲得するであろうこと、およびこのように電子が大きなエネルギーを有する場合、Arガス中に NF_3 など、電気陰性度の高いハロゲンを含むガスが添加されていても、プラズマが着火する可能性があることを着想するに至った。

[0060] 図9は、このような着想に基づいて本発明の発明者が、本発明の基礎となる研究において、図4のトロイダル型プラズマ発生装置60 (ASTRONi, MKS製、米国特許6

150628号公報)についてプラズマ着火条件を、前記Ar/NF₃混合ガス中におけるNF₃濃度を様々に変化させ、さらに全圧を様々に変化させながら探索した結果を示す。

- [0061] 図9を参照するに、●はプラズマ着火が生じなかった点を示しており、前記NF₃濃度が2.5%以上では、実験したいずれの圧力においてもプラズマ着火は生じなかったが、NF₃濃度を1.7%とした場合、図中に○で示すように、全圧を69Pa(520mTorr)まで低減した場合にプラズマ着火が生じることを見出した。ただし図9の実験では、前記Ar/NF₃混合ガスの全流量を500SCCMとしており、1.7kWの高周波電力を印加している。
- [0062] そこで、図4のトロイダル型プラズマ発生装置60について、このようにして発見された着火点を出発点として、前記Ar/NF₃混合ガスの全圧力、流量および前記混合ガス中におけるNF₃濃度を様々に変化させてプラズマ着火点を探索したところ、図10に示すような結果を得た。ただし図10の実験では、周波数が400kHzの高周波を、1500Wのパワーで供給している。
- [0063] 図10を参照するに、縦軸は前記Ar/NF₃混合ガス中におけるNF₃の濃度(=NF₃/(Ar+NF₃))を、横軸は前記ガス通路21中の全圧を示しており、影を付した範囲がプラズマの着火が可能であった条件を示している。
- [0064] すなわち前記ガス通路21中の全圧が減少するにつれてプラズマ着火が可能なNF₃濃度範囲が増大し、また前記Ar/NF₃混合ガスの全流量が減少するにつれてプラズマ着火が可能なNF₃濃度範囲が増大するのがわかる。
- [0065] 一方、前記ガス通路61中の全圧が低くなりすぎると、加速された電子がAr原子あるいはNF₃分子に衝突する確率が低減し、プラズマの着火は困難になる。
- [0066] 図10より、プラズマ着火時における前記ガス通路61中の全圧を66.5Pa(0.5Torr)以下、好ましくは6.65Pa(0.05Torr)以下に減少させることにより、NF₃を5%以上含むAr/NF₃混合ガス中においてプラズマ着火が可能であり、特にAr/NF₃混合ガス中におけるNF₃の濃度が45%に達しても、プラズマ着火が可能な場合があることがわかる。
- [0067] また図10は、プラズマ着火時に前記トロイダル型プラズマ発生装置に供給されるA

Ar/NF₃混合ガスの流量を低減させることにより、プラズマ着火が生じるNF₃濃度範囲が増大する傾向を示している。例えば前記Ar/NF₃混合ガスのガス流量が80SCCMの場合、プラズマ着火は生じるが、プラズマ着火が生じるNF₃濃度範囲あるいは圧力範囲は限られているのに対し、前記ガス流量を20SCCM, 5SCCM, 3SCCMと減少させるにつれて、プラズマ着火が生じるNF₃濃度範囲および圧力範囲は拡大するのがわかる。なお、プラズマ着火は前記Ar/NF₃混合ガスのガス流量が100SCCM以下であれば、前記混合ガスが5%程度のNF₃を含んでいても、生じることが確認されている。

- [0068] 図11は、図9, 10の結果に基づいて求めた、図4のトロイダル型プラズマ発生装置60におけるプラズマ着火電圧と全圧との関係を示す。
- [0069] 図11を参照するに、図示の例は前記Ar/NF₃混合ガス中にNF₃が5%含まれている場合についてのものであるが、プラズマ着火電圧は全圧の低下と共に低下し、図9の○で示した着火点に略対応する圧力において最小になるのがわかる。これよりも圧力が低下すると前記衝突確率が低下する結果、プラズマ着火電圧は急激に上昇する。
- [0070] 図11の関係からは、前記混合ガスの全圧が非常に高い場合あるいは非常に低い場合であっても、前記混合ガスに対して図11の曲線を超える十分な電圧を与えればプラズマを着火することが可能であることがわかるが、実際のプラズマ発生装置では装置的設計上の、あるいは費用的な制約があり、実際にプラズマ着火可能な圧力範囲は、6.65〜66.5Pa(0.05〜0.5Torr)程度の範囲に限られることになる。
- [0071] このように、本実施例によれば、トロイダル型プラズマ発生装置において、NF₃を5%以上含んだAr/NF₃混合ガスを使った場合でもプラズマの着火が可能となる。このため、例えば枚葉式の基板処理装置において、頻繁に、あるいは基板を1枚処理するごとに処理容器内部をクリーニングする場合、プラズマを着火させるのに処理容器内部からNF₃クリーニングガスを長い時間かけてパージする必要がなくなり、基板処理のスループットが大きく向上する。同様な利点は、NF₃ガスを使って被処理基板を1枚ずつエッチングする枚葉式のプラズマエッチング装置の場合においても得られる。

[第2実施例]

図12は、本発明の発明者が、図4に示すトロイダル型プラズマ発生装置60において前記ガス通路61にArとF₂の混合ガスを、様々なF₂濃度(F₂/(Ar+F₂))で供給した場合について、先の図9と同様な手順により、プラズマ着火条件を探索した結果を、本発明の第2実施例として示す。

[0072] ただし図12の実験では、前記Ar/F₂混合ガスの流量を100SCCMに設定し、周波数が400kHzの高周波を、1300Wのパワーで供給している。

[0073] 図12を参照するに、全ガス流量を100SCCMとした場合、プラズマの着火は前記混合ガス中のF₂濃度が5%の場合、おおよそ6.65Pa(0.05Torr)以上、66.5Pa(0.5Torr)以下の圧力範囲において生じ、この着火可能な圧力範囲は、前記混合ガス中のF₂濃度が増大するにつれて縮小するものの、約45%のF₂濃度までは着火が可能であることがわかる。

[第3実施例]

このように、本発明の発明者は、本発明の基礎となる研究において、図4に示すようなトロイダル型のプラズマ発生装置において、ArガスにNF₃やF₂など、電気陰性度の高いハロゲンを含むガスを添加した混合ガスを供給した場合であってもプラズマ着火が可能なること、およびプラズマ着火が可能となる条件を見出すことに成功した。

[0074] 一方、実際にCVD装置、例えば図1のCVD装置10においてクリーニングあるいはエッチングに使われる圧力あるいはガス流量は図9あるいは10で示した着火点よりもはるかに大きく、従って、トロイダル型プラズマ発生装置60では、図9あるいは10の着火点においてプラズマが着火した後、プラズマを消すことなく実際にプロセスが行われるプロセス点まで条件を変化させられることが要求される。例えば先に説明した図5あるいは図6によれば、毎分150あるいは200nmのクリーニング速度を達成しようとする、Ar/NF₃混合ガス中のNF₃の濃度を50%以上に、また圧力(全圧)も1330Pa(10Torr)以上に設定する必要があるのがわかる。

[0075] そこで、本発明の発明者は、本発明の基礎となる研究において、前記図1のCVD装置10について、図13に示すように図9あるいは10で説明したプラズマ着火点に対応する着火ポイント(1)から実際のクリーニングあるいはエッチングプロセスが行われる

プロセスポイント(2)まで、前記Ar/NF₃混合ガスの全圧および流量を様々な経路で変化させ、ポイント(1)からポイント(2)までプラズマが維持されるかどうかを検証した。ただしこの実験では図1のCVD装置10において前記バルブ16Vcは全開されており、前記リモートプラズマ源16Cとして使われる図2のトロイダル型プラズマ発生装置20のガス通路21における圧力と前記処理容器11内部に圧力は実質的に等しくなっている。

- [0076] 図13の実験では、着火ポイント(1)における全圧を約11Pa (0.08Torr)に、また前記Ar/NF₃混合ガスの全流量を3SCCMに設定し、プロセスポイント(2)における全圧を1330Pa (10Torr)に、また前記Ar/NF₃混合ガスの全流量を3SLMに設定している。
- [0077] 図13を参照するに、経路Aでは前記着火ポイント(1)から前記約11Pa (0.08Torr)の圧力を維持したままガス流量を増加させ、ポイント(4)に到達する。すなわちポイント(1)からポイント(4)までは、図1のCVD装置10において前記処理容器11中の圧力が、前記Ar/NF₃混合ガスの流量が増大しても一定に維持されるように、排気系のコンダクタンスバルブ13Bを徐々に開いており、前記ポイント(4)においては前記コンダクタンスバルブ13Bは全開状態になっている。このように、前記ポイント(4)は前記コンダクタンスバルブ13Bおよびこれに協働する真空ポンプ13の能力により決定される。
- [0078] この状態で前記Ar/NF₃混合ガスの流量を前記プロセスポイント(2)に対応した所定のプロセス流量まで徐々に増大させると前記処理容器11内部の圧力、従って前記ガス通路61中の全圧は増大し、ポイント(5)に到達する。この時点から前記Ar/NF₃混合ガス流量を一定に保持したまま、前記コンダクタンスバルブ13Bを徐々に閉じることにより、前記処理容器11内部の圧力、従って前記ガス通路61中の圧力は前記プロセスポイント(2)まで徐々に増大する。
- [0079] 一方図13の経路Bでは、前記Ar/NF₃混合ガス流量を一定に保持したまま前記コンダクタンスバルブ13Bを徐々に閉じることにより前記処理容器11内部の圧力、従って前記ガス通路61中の全圧は徐々に増大し、全閉状態において前記ポイント(6)に到達する。すなわち前記ポイント(6)は前記コンダクタンスバルブ13Bの全閉状態におけるガスリーク量および真空ポンプ13の能力により決定される。

- [0080] 前記経路Bでは前記ポイント(6)から、前記コンダクタンスバルブ13Bを全閉状態に保持したまま前記Ar/NF₃混合ガスの流量を増大させることにより、前記処理容器11内部の圧力、従って前記ガス通路61中の全圧は徐々に増大し、前記プロセスポイント(2)のプロセス圧に対応したポイント(7)に到達する。さらに前記ポイント(7)からAr/NF₃混合ガスの流量を前記プロセスポイント(2)まで徐々に増大させる。その際、前記コンダクタンスバルブ13Bを徐々に閉じることにより、前記処理容器11内部の圧力、従って前記ガス通路61中の全圧を前記プロセス圧に維持する。
- [0081] さらに図11の経路Cでは、前記着火ポイント(1)でプラズマを着火させた後、前記コンダクタンスバルブ13Bの開度を保持したまま前記Ar/NF₃混合ガスの流量を所定のプロセス流量に対応したポイント(3)まで増加させ、さらにその後前記コンダクタンスバルブ13Bを徐々に絞ることにより、前記プロセスポイント(2)まで前記処理容器11内部の圧力、従って前記ガス通路61中の全圧を増大させる。
- [0082] このように、前記着火ポイント(1)からプロセスポイント(2)まで様々な経路でガス流量および全圧を変化する実験を行った結果、図13中、前記ポイント(1)〜(7)で囲まれた領域においては、前記全圧およびガス流量を変化させても、いったん着火されたプラズマは消滅することがないのが確認されている。
- [0083] なお、先にも説明したように、ポイント(4)およびポイント(6)、従ってポイント(4)からポイント(5)までの経路、およびポイント(6)からポイント(7)までの経路は、使われるCVD装置のコンダクタンスバルブ13Bの設計および真空ポンプ13の能力により決定されるもので、前記コンダクタンスバルブ13Bの最大コンダクタンスを増大させ、あるいは真空ポンプ13の能力を増大させると前記ポイント(4)からポイント(5)への経路は大流量側にシフトする。また前記コンダクタンスバルブ13Bの最小コンダクタンスを減少させ、あるいは真空ポンプ13の能力を低下させると前記ポイント(6)からポイント(7)への経路は高圧側にシフトする。
- [0084] また前記プロセスポイント(2)は、先に図5〜9で説明した条件のいずれかに設定することが可能である。
- [0085] すなわち、前記プロセスポイント(2)において、図5に示すように前記Ar/NF₃混合ガス中のNF₃濃度を80%まで増大させることにより、熱酸化膜に対して毎分2000n

mのクリーニング速度を実現することが可能である。この場合には、前記着火ポイント(1)からプロセスポイント(2)までの間に前記Ar/NF₃混合ガス中におけるNF₃濃度を变化させる必要がある。このような場合であっても、いったんプラズマが着火するとプラズマは維持されることが確認されている。

- [0086] このようにしてプロセスポイント(2)に到達した後は、通常のクリーニング工程を行うことが可能である。なお、図1のCVD装置10ではクリーニングは、前記リモートプラズマ源16Cとして使われるトロイダル型のプラズマ発生装置20においてプラズマ着火が生じた時点から開始されていることに注意すべきである。
- [0087] 先にも説明したように、図13において着火ポイント(1)からプロセスポイント(2)へ移行する場合に、前記Ar/NF₃混合ガス中のArガスとNF₃ガスの混合比は固定しても変化させてもよい。その際、本発明ではプラズマ着火が生じた直後からクリーニングが開始されているため、前記Ar/NF₃混合ガス中のNF₃濃度を着火ポイント(1)からプロセスポイント(2)へ移行する間に増加させるのみならず、必要に応じて低減させることも可能である。
- [0088] また、図1のCVD装置10において、前記トロイダル型プラズマ発生装置20をリモートプラズマ源16Cとして使い、前記処理容器11中において熱酸化膜やCVD酸化膜など絶縁膜のプラズマエッチング、あるいはW膜やTi膜などの金属膜のプラズマエッチング、さらにはTiN膜など導電性窒化膜のプラズマエッチングやポリシリコン膜のプラズマエッチングを行うことができる。
- [0089] さらに本実施例においては図1のCVD装置10において、図14に示すように前記NF₃ガス源16Aに能力の異なる複数の質量流量コントローラ16a, 16bを設け、これらをバルブにより切り替えて使うことも可能である。図13では、同様に、Arガス源16Bにも、能力の異なる複数の質量流量コントローラ16c, 16dが設けられており、これらがバルブにより切り替えて使われる。
- [0090] そこで、例えば図13の着火ポイント(1)から最初に質量流量コントローラ16aによりAr/NF₃混合ガス流量が経路Cに沿って増大しており、前記経路C上のポイント(8)において質量流量コントローラ16aからより大容量の質量流量コントローラ16bに切り替える場合を考えると、前記質量流量コントローラの切り替えに伴って一時的に流量お

よび全圧がポイント(9)まで低下する場合があるが、より大容量の質量流量コントローラ 16bを駆動することにより、経路C上のポイント(10)に戻すことができる。その際、本実施例によれば、前記ポイント(9)が図11中に示したプラズマ維持領域内位置している限り、ポイント(1)で着火したプラズマが消滅することはない。

- [0091] さらに前記復帰後のポイント(10)は前記経路C上に限定されるものではなく、前記ポイント(8)よりも流量が大きい範囲内で前記プラズマ維持領域内の任意の点に選ぶことができる。
- [0092] 同様な、低圧力下で着火したプラズマを維持したままプロセス条件に対応した高圧力までプラズマ発生装置中の圧力を増大させることは、前記Ar/NF₃ガスの場合のみならず、Ar/F₂混合ガスを使う場合においても可能である。
- [0093] この場合にも、昇圧中に前記Ar/F₂混合ガス中のF₂濃度を一定に保持してもよく、また変化させてもよい。
- [0094] さらに前記プラズマ発生装置中に供給される希ガスはArガスに限定されるものではなく、He, Ne, Kr, Xeなどのガスを使うことも可能である。
- [0095] 図15は、上記の結果に基づいた本発明の第3実施例によるクリーニングあるいはエッチングプロセスで使われるガスおよびRFパワーの供給シーケンスを示す。
- [0096] 図15を参照するに、本実施例においては最初に少量のArガスおよびNF₃ガスを図4のトロイダル型プラズマ発生装置60に供給し、6.65〜66.5Paの全圧(P1)下においてRFパワーを供給し、プラズマを着火させる。
- [0097] プラズマが着火した後、前記ArガスおよびNF₃ガスの流量は、図13中のポイント(1)〜(7)で囲まれた領域中を任意の経路で増大され、所定のプロセス圧P2に達したところで所望のクリーニングあるいはエッチングプロセスを実行した後、RFパワーを遮断する。
- [0098] なお、先にも説明したように、NF₃を使ったクリーニングあるいはエッチングプロセスは、プラズマ着火直後からすでに開始されている。
- [0099] なお、本実施例においても前記NF₃ガスの代わりにF₂ガスを使うことが可能である。この場合には、前記着火工程の圧力P1、およびその際のArガスおよびF₂ガスの流量を、図12で説明した着火範囲内に収まるように設定すればよい。

[第4実施例]

先の図11の関係、すなわちプラズマ着火電圧が低圧側において減少し、ある最小値に対応する圧力を過ぎると急増する傾向は、トロイダル型のプラズマ発生装置に限らず、図2A～2Eあるいは図3に示すプラズマ発生装置20～70において、希ガスの種類およびハロゲン含有エッチングガスあるいはクリーニングガスの種類によらず普遍的に成立する傾向であると考えられる。

[0100] そこで本実施例では、図2A～2Eあるいは図3に示すプラズマ発生装置20～70において、ハロゲン化合物を含むガスを使って処理容器内部をプラズマクリーニングする際に、あるいはハロゲン化合物を含むガスを使って被処理基板表面をプラズマエッチングする際に、希ガスと前記ハロゲン化合物を含むガスの混合ガスに、図11に示す着火電圧が最小となる条件あるいはその近傍の条件を使ってプラズマを着火する。

[0101] 本実施例ではプラズマの着火が低電圧で生じるため、プラズマ発生装置の電極やコイルに高電圧が印加されることがなく、プラズマ着火に伴って瞬間的に大きなインピーダンスが変化が生じて、高周波電源や電極、コイルなどが破損することがない。

[0102] 一方、先にも説明したように、プラズマクリーニングあるいはプラズマエッチングでは、 NF_3 や F_2 などクリーニング／エッチングガスの濃度あるいは分圧は高ければ高いほど、プロセスの効率が向上する。勿論、図10あるいは図12の着火領域内においてもプラズマが着火すれば、プラズマ中に前記クリーニング／エッチングガスが含まれるため、クリーニング工程やエッチング工程は開始されるが、装置によっては、クリーニング／エッチングガスの濃度が不十分であるために十分な処理効率を達成できない場合も考えられる。

[0103] そこで、本実施例では、先の図15と同様なシーケンスに従って、プラズマが着火した後、前記希ガスとクリーニング／エッチングガスの混合ガスの全圧を、所望のプロセス圧まで徐々に増大させることを行う。

[0104] 例えば図15のシーケンスでは、先にも図13で説明したように、図15の圧力P1に対応する着火ポイント(1)から実際のクリーニングプロセスが行われる図15の圧力P2に

対応するプロセスポイント(2)まで、図13中、前記ポイント(1)〜(7)で囲まれた領域を通して全圧およびガス流量を変化させることにより、いったん着火されたプラズマを消滅させることなく、所望の全圧およびガス濃度を実現できる。

- [0105] なお、先にも説明したように、ポイント(4)およびポイント(6)、従ってポイント(4)からポイント(5)までの経路、およびポイント(6)からポイント(7)までの経路は、使われるCVD装置のコンダクタンスバルブ13Bの設計および真空ポンプ13の能力により決定されるもので、前記コンダクタンスバルブ13Bの最大コンダクタンスを増大させ、あるいは真空ポンプ13の能力を増大させると前記ポイント(4)からポイント(5)への経路は大流量側にシフトする。また前記コンダクタンスバルブ13Bの最小コンダクタンスを減少させ、あるいは真空ポンプ13の能力を低下させると前記ポイント(6)からポイント(7)への経路は高圧側にシフトする。
- [0106] また前記プロセスポイント(2)は、効率よくプラズマクリーニングが実行できる既知の条件のいずれかに設定することが可能である。
- [0107] すなわち、前記プロセスポイント(2)において、例えば前記Ar/NF₃混合ガス中のNF₃濃度を80%まで増大させることにより、熱酸化膜に対して毎分2000nmのクリーニング速度を実現することが可能である。この場合には、前記着火ポイント(1)からプロセスポイント(2)までの間に前記Ar/NF₃混合ガス中におけるNF₃濃度を変化させる必要がある。このような場合であっても、いったんプラズマが着火するとプラズマは維持されることが確認されている。
- [0108] このようにしてプロセスポイント(2)に到達した後は、通常のクリーニング工程を行うことが可能である。なお、図1のCVD装置10ではクリーニングは、前記リモートプラズマ源16Cとして使われるトロイダル型のプラズマ発生装置20においてプラズマ着火が生じた時点から開始されていることに注意すべきである。
- [0109] 図13において着火ポイント(1)からプロセスポイント(2)へ移行する場合に、前記Ar/NF₃混合ガス中のArガスとNF₃ガスの混合比は固定しても変化させてもよい。その際、本発明ではプラズマ着火が生じた直後からクリーニングが開始されているため、前記Ar/NF₃混合ガス中のNF₃濃度を着火ポイント(1)からプロセスポイント(2)へ移行する間に増加させるのみならず、必要に応じて低減させることも可能である。

- [0110] また、図1のCVD装置10において、前記図2A～2Eのいずれかのプラズマ発生装置をリモートプラズマ源16Cとして使い、前記処理容器11中において熱酸化膜やCVD酸化膜など絶縁膜のプラズマエッチング、あるいはW膜やTi膜などの金属膜のプラズマエッチング、さらにはTiN膜など導電性窒化膜のプラズマエッチングやポリシリコン膜のプラズマエッチングを行うことができる。
- [0111] さらに本実施例においても先の実施例と同様に、図1のCVD装置10において、図14に示すように前記 NF_3 ガス源16Aに能力の異なる複数の質量流量コントローラ16a, 16bを設け、これらをバルブにより切り替えて使うことも可能である。図10では、同様に、Arガス源16Bにも、能力の異なる複数の質量流量コントローラ16c, 16dが設けられており、これらがバルブにより切り替えて使われる。
- [0112] そこで、例えば図13の着火ポイント(1)から最初に質量流量コントローラ16aによりAr/ NF_3 混合ガス流量が経路Cに沿って増大しており、前記経路C上のポイント(8)において質量流量コントローラ16aからより大容量の質量流量コントローラ16bに切り替える場合を考えると、前記質量流量コントローラの切り替えに伴って一時的に流量および全圧がポイント(9)まで低下する場合があるが、より大容量の質量流量コントローラ16bを駆動することにより、経路C上のポイント(10)に戻ることができる。その際、本実施例によれば、前記ポイント(9)が図9中に示したプラズマ維持領域内位置している限り、ポイント(1)で着火したプラズマが消滅することはない。
- [0113] さらに前記復帰後のポイント(10)は前記経路C上に限定されるものではなく、前記ポイント(8)よりも流量が大きい範囲内で前記プラズマ維持領域内の任意の点に選ぶことができる。
- [0114] 以上本発明を、主にトロイダル型プラズマ発生装置にAr/ NF_3 混合ガスあるいはAr/ F_2 混合ガスを供給してプラズマを形成する場合を例に説明したが、本発明においてプラズマ発生装置はトロイダル型プラズマ発生装置に限定されるものではなく、本発明は、前記第4実施例において説明した通り、図2A～2Eあるいは図3に示した他のプラズマ発生装置においても適用可能である。
- [0115] また本発明において、プラズマ形成のために供給される希釈ガスはArに限定されるものではなく、本発明はHe, Ne, Kr, Xeなどの希ガス、あるいは H_2O , O_2 , H_2 , N_2

, C_2F_6 などを使った場合でも成立する。さらに本発明で使われるクリーニング／エッチングガスは NF_3 あるいは F_2 に限定されるものではなく、他のハロゲン化合物ガス、さらには CH_3COOH など、 CH_3COO 基を含む化合物を使うことも可能である。

[0116] 以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の要旨内において様々な変形・変更が可能である。

請求の範囲

- [1] ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、
前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置
におけるプラズマ発生方法であって、
前記ガス通路中に、少なくとも5%の NF_3 を含むArガスと NF_3 ガスの混合ガスを供給し、前記コイルを高周波電力により駆動してプラズマを着火する工程を含み、
前記プラズマ着火工程は、6. 65〜66. 5Paの全圧下において実行されることを特徴とするプラズマ発生方法。
- [2] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 NF_3 を、5%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ発生方法。
- [3] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 NF_3 を、10%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ発生方法。
- [4] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 NF_3 を、20%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ発生方法。
- [5] 前記着火工程の後、前記混合ガスの全圧を増大させる工程を含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ発生方法。
- [6] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程は、前記前記混合ガス中の NF_3 濃度を一定に保持しながら実行されることを特徴とする請求項5記載のプラズマ発生方法。
- [7] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程は、前記混合ガス中の NF_3 濃度を変化させながら実行されることを特徴とする請求項5記載のプラズマ発生方法。
- [8] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程の後、前記混合ガスは NF_3 を50〜40%の濃度で含むことを特徴とする請求項5記載のプラズマ発生方法。
- [9] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、100SCCM以下の流量で供給されることを特徴とする請求項1記載のプラズマ発生方法。
- [10] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、3SCCM以上、80SCCM以下の流量で供給されることを特徴とする請求項1記載のプラズマ発生方法。
- [11] ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、
前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置

におけるプラズマ発生方法であって、

前記ガス通路中に、少なくとも5%の F_2 を含むArガスと F_2 ガスの混合ガスを供給し、
前記コイルを高周波電力により駆動してプラズマを着火する工程を含み、

前記プラズマ着火工程は、6.65〜66.5Paの全圧下において実行されることを特徴とするプラズマ発生方法。

[12] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 F_2 を5%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項11記載のプラズマ発生方法。

[13] 前記着火工程の後、前記混合ガスの全圧を増大させる工程を含むことを特徴とする請求項11記載のプラズマ発生方法。

[14] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程は、前記前記混合ガス中の F_2 濃度を一定に保持しながら実行されることを特徴とする請求項13記載のプラズマ発生方法。

[15] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程は、前記混合ガス中の F_2 濃度を変化させながら実行されることを特徴とする請求項13記載のプラズマ発生方法。

[16] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、100SCCM以下の流量で供給されることを特徴とする請求項11記載のプラズマ発生方法。

[17] 排気系により排気され、リモートプラズマ源を結合された処理容器のクリーニング方法であって、

前記リモートプラズマ源は、ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置よりなり、

前記クリーニング方法は、前記リモートプラズマ源において、Fを含むラジカルを形成する工程と、

前記ラジカルを前記処理容器内部に供給し、前記ラジカルにより前記処理容器内部をクリーニングする工程とを含み、

前記ラジカルを形成する工程は、

前記ガス通路中に、Arガス中に少なくとも5%の濃度で NF_3 または F_2 をクリーニングガスとして含む混合ガスを、プラズマが着火する第1の圧力において供給し、前記コイルを高周波電力により駆動してプラズマを着火する工程と、

前記ガス通路中における前記混合ガスの全圧を、前記プラズマを維持しつつ、第2の圧力まで増大させる工程とを含み、

前記クリーニング工程は、前記第2の圧力において前記処理容器内部をクリーニングすることを特徴とするクリーニング方法。

- [18] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程は、前記排気系のコンダクタンスを変化させる工程と、前記混合ガスの流量を変化させる工程とを含むことを特徴とする請求項17記載のクリーニング方法。
- [19] 前記混合ガスの全圧を変化させる工程は、前記排気系のコンダクタンスと前記混合ガスの流量を同時に変化させながら実行されることを特徴とする請求項17記載のクリーニング方法。
- [20] 前記混合ガスの全圧を変化させる工程は、前記混合ガスの流量を一定に保持しながら、前記排気系のコンダクタンスを減少させる工程と、前記全圧を一定の保持しながら前記混合ガスの流量を増大させる工程とを含むことを特徴とする請求項17記載のクリーニング方法。
- [21] さらに前記排気系のコンダクタンスを最大に保持しながら、前記混合ガスの流量を増大させる工程を含むことを特徴とする請求項20記載のクリーニング方法。
- [22] 前記混合ガスの全圧を変化させる工程は、複数の質量流量コントローラを切り替える工程を含むことを特徴とする請求項17記載のクリーニング方法。
- [23] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程は、前記前記混合ガス中の前記クリーニングガス濃度を一定に保持しながら実行されることを特徴とする請求項17記載のクリーニング方法。
- [24] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程は、前記混合ガス中の前記クリーニングガス濃度を変化させながら実行されることを特徴とする請求項17記載のクリーニング方法。
- [25] 前記クリーニング工程は、前記混合ガス中における NF_3 の濃度を50〜40%に設定して実行されることを特徴とする請求項17記載のクリーニング方法。
- [26] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは100SCCM以下の流量で供給されることを特徴とする請求項17記載のクリーニング方法。

- [27] 前記混合ガスは前記クリーニングガスとして NF_3 を含み、前記第1の圧力は、6.65～66.5Paに設定されることを特徴とする請求項17～26クリーニング方法。
- [28] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 NF_3 を前記クリーニングガスとして、5%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項27記載のクリーニング方法。
- [29] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 NF_3 を前記クリーニングガスとして、10%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項27記載のクリーニング方法。
- [30] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 NF_3 を前記クリーニングガスとして、20%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項27記載のクリーニング方法。
- [31] 前記混合ガスは F_2 を前記クリーニングガスとして含み、前記第1の圧力は、6.65～66.5Paに設定されることを特徴とする請求項17記載のクリーニング方法。
- [32] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 F_2 を前記クリーニングガスとして、5%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項31記載のクリーニング方法。
- [33] 排気系により排気され、リモートプラズマ源を結合された処理容器中における基板処理方法であって、
前記リモートプラズマ源は、ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、前記ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置よりなり、
前記基板処理方法は、前記リモートプラズマ源において、Fを含むラジカルを形成する工程と、
前記ラジカルを前記処理容器内部に供給し、前記ラジカルにより前記処理容器内において被処理基板表面をエッチングする工程とを含み、
前記ラジカルを形成する工程は、
前記ガス通路中に、Arガス中に少なくとも5%の濃度で NF_3 または F_2 をエッチングガスとして含む混合ガスを、プラズマが着火する第1の圧力において供給し、前記コ

イルを高周波電力により駆動してプラズマを着火する工程と、

前記ガス通路中における前記混合ガスの全圧を、前記プラズマを維持しつつ、第2の圧力まで増大させる工程とを含み、

前記エッチング工程は、前記第2の圧力において実行されることを特徴とする基板処理方法。

[34] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程は、前記排気系のコンダクタンスを変化させる工程と、前記混合ガスの流量を変化させる工程とを含むことを特徴とする請求項33記載の基板処理方法。

[35] 前記混合ガスの全圧を変化させる工程は、前記排気系のコンダクタンスと前記混合ガスの流量を同時に変化させながら実行されることを特徴とする請求項33記載の基板処理方法。

[36] 前記混合ガスの全圧を変化させる工程は、前記混合ガスの流量を一定に保持しながら、前記排気系のコンダクタンスを減少させる工程と、前記全圧を一定の保持しながら前記混合ガスの流量を増大させる工程とを含むことを特徴とする請求項33記載の基板処理方法。

[37] さらに前記排気系のコンダクタンスを最大に保持しながら、前記混合ガスの流量を増大させる工程を含むことを特徴とする請求項36記載の基板処理方法。

[38] 前記混合ガスの全圧を変化させる工程は、複数の質量流量コントローラを切り替える工程を含むことを特徴とする請求項33記載の基板処理方法。

[39] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程は、前記前記混合ガス中の前記エッチングガス濃度を一定に保持しながら実行されることを特徴とする請求項33記載の基板処理方法。

[40] 前記混合ガスの全圧を増大させる工程は、前記混合ガス中の前記エッチングガス濃度を変化させながら実行されることを特徴とする請求項33記載の基板処理方法。

[41] 前記エッチング工程は、前記混合ガス中における NF_3 の濃度を50〜40%に設定して実行されることを特徴とする請求項33記載の基板処理方法。

[42] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは100SCCM以下の流量で供給されることを特徴とする請求項33記載の基板処理方法。

- [43] 前記混合ガスは前記エッチングガスとして NF_3 を含み、前記第1の圧力は、6.65ー66.5Paに設定されることを特徴とする請求項33記載の基板処理方法。
- [44] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 NF_3 を前記エッチングガスとして、5%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項43記載の基板処理方法。
- [45] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 NF_3 を前記エッチングガスとして、10%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項43記載の基板処理方法。
- [46] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 NF_3 を前記エッチングガスとして、20%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項43記載の基板処理方法。
- [47] 前記混合ガスは F_2 を前記エッチングガスとして含み、前記第1の圧力は、6.65ー66.5Paに設定されることを特徴とする請求項33記載の基板処理方法。
- [48] 前記プラズマ着火工程において前記混合ガスは、 F_2 を前記エッチングガスとして、5%以上、45%以下の濃度で含むことを特徴とする請求項47記載の基板処理方法。
- [49] 処理容器内部を、プラズマ励起されたクリーニングガスのラジカルにより、第1の圧力帯でクリーニングするクリーニング方法であって、
プラズマ発生装置に希釈ガスとクリーニングガスの混合ガスを、前記第1の圧力帯よりも低い第2の圧力帯で導入し、プラズマを着火する工程と、
前記処理容器内部の圧力を、前記第2の圧力帯から前記第1の圧力帯まで増大させる工程を含むことを特徴とするクリーニング方法。
- [50] 前記クリーニングガスはハロゲン化合物を含むことを特徴とする請求項49記載のクリーニング方法。
- [51] 前記クリーニングガスは NF_3 を含むことを特徴とする請求項49記載のクリーニング方法。
- [52] 前記クリーニングガスは F_2 を含むことを特徴とする請求項49記載のクリーニング方法。

- [53] 前記希釈ガスは、Ar, Kr, Xeのいずれかより選ばれることを特徴とする請求項49記載のクリーニング方法。
- [54] 前記プラズマ発生装置は、トロイダル型プラズマ発生装置であることを特徴とする請求項49記載のクリーニング方法。
- [55] 前記プラズマ発生装置は、平行平板型プラズマ発生装置、誘導結合型プラズマ発生装置、ECR型プラズマ発生装置、ヘリコン波型プラズマ発生装置、マイクロ波共振器型プラズマ発生装置のいずれかであることを特徴とする請求項49記載のクリーニング方法。
- [56] 処理容器中において被処理基板表面を、プラズマ励起されたエッチングのラジカルにより、第1の圧力帯でエッチングする基板処理方法であって、
プラズマ発生装置に希釈ガスとエッチングガスの混合ガスを、前記第1の圧力帯よりも低い第2の圧力帯で導入し、プラズマを着火する工程と、
前記処理容器内部の圧力を、前記第2の圧力帯から前記第1の圧力帯まで増大させる工程を含むことを特徴とする基板処理方法。
- [57] 前記エッチングガスはハロゲン化合物を含むことを特徴とする請求項56記載の基板処理方法。
- [58] 前記エッチングガスは NF_3 を含むことを特徴とする請求項56記載の基板処理方法。
- [59] 前記エッチングガスは F_2 を含むことを特徴とする請求項56記載の基板処理方法。
- [60] 前記希釈ガスは、Ar, Kr, Xeのいずれかより選ばれることを特徴とする請求項56記載の基板処理方法。
- [61] 前記プラズマ発生装置は、トロイダル型プラズマ発生装置であることを特徴とする請求項56記載の基板処理方法。
- [62] 前記プラズマ発生装置は、平行平板型プラズマ発生装置、誘導結合型プラズマ発生装置、ECR型プラズマ発生装置、ヘリコン波型プラズマ発生装置、マイクロ波共振器型プラズマ発生装置のいずれかであることを特徴とする請求項56記載の基板処理方法。
- [63] 処理容器内部を、プラズマ励起されたクリーニングガスのラジカルにより、第1の流

量帯でクリーニングするクリーニング方法であって、

プラズマ発生装置に希釈ガスとクリーニングガスの混合ガスを、前記第1の流量帯よりも低い第2の流量帯で導入し、プラズマを着火する工程と、

前記混合ガスの流量を、前記第2の流量帯から前記第1の流量帯まで増大させる工程を含むことを特徴とするクリーニング方法。

[64] 前記クリーニングガスはハロゲン化合物を含むことを特徴とする請求項63記載のクリーニング方法。

[65] 前記クリーニングガスは NF_3 を含むことを特徴とする請求項63記載のクリーニング方法。

[66] 前記クリーニングガスは F_2 を含むことを特徴とする請求項63記載のクリーニング方法。

[67] 前記希釈ガスは、Ar, Kr, Xeのいずれかより選ばれることを特徴とする請求項63記載のクリーニング方法。

[68] 前記プラズマ発生装置は、トロイダル型プラズマ発生装置であることを特徴とする請求項63記載のクリーニング方法。

[69] 前記プラズマ発生装置は、平行平板型プラズマ発生装置、誘導結合型プラズマ発生装置、ECR型プラズマ発生装置、ヘリコン波型プラズマ発生装置、マイクロ波共振器型プラズマ発生装置のいずれかであることを特徴とする請求項63記載のクリーニング方法。

[70] 処理容器中において被処理基板表面を、プラズマ励起されたエッチングのラジカルにより、第1の流量帯でエッチングする基板処理方法であって、

プラズマ発生装置に希釈ガスとエッチングガスの混合ガスを、前記第1の流量帯よりも低い第2の流量帯で導入し、プラズマを着火する工程と、

前記混合ガスの流量を、前記第2の流量帯から前記第1の流量帯まで増大させる工程を含むことを特徴とする基板処理方法。

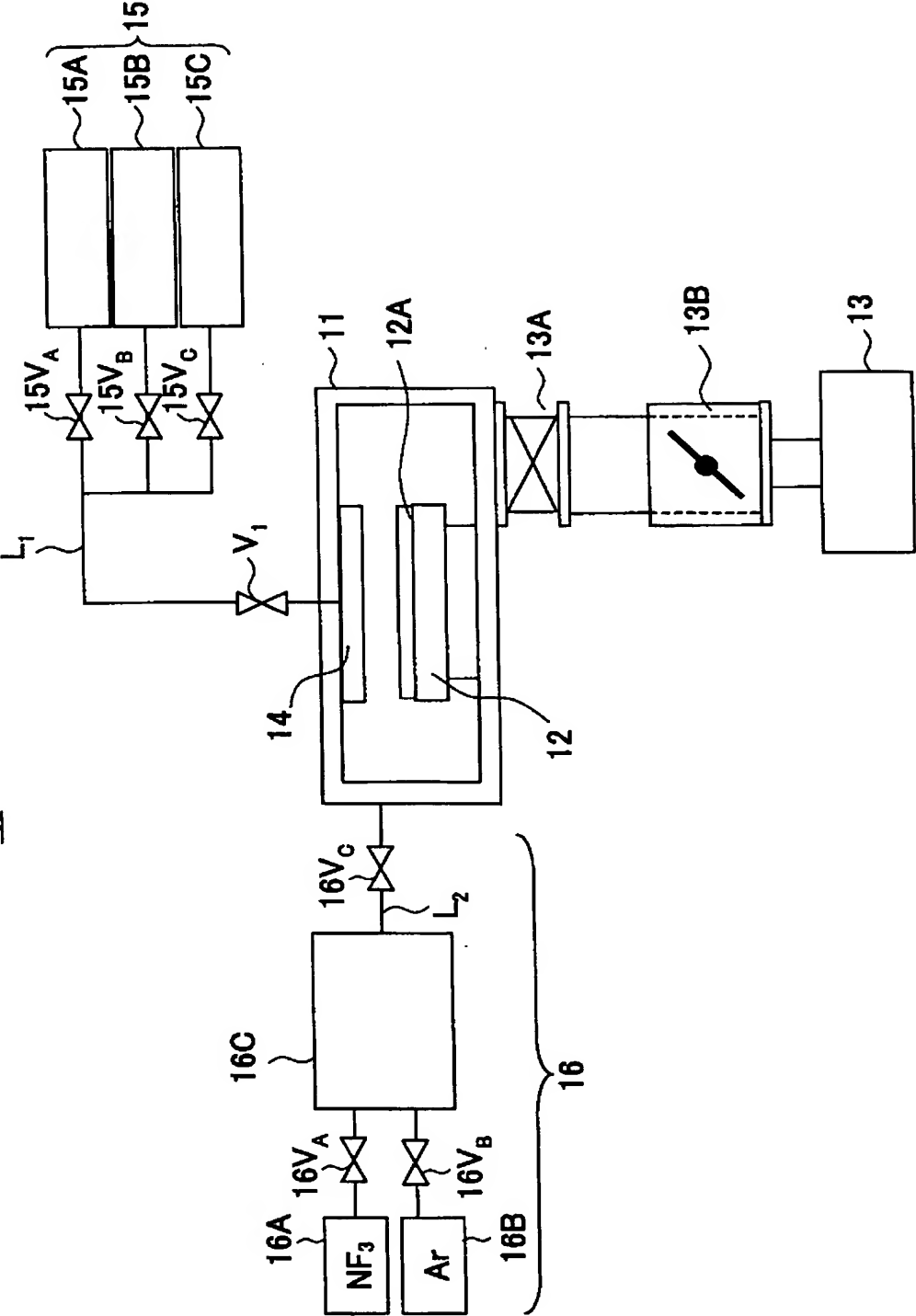
[71] 前記エッチングガスはハロゲン化合物を含むことを特徴とする請求項70記載の基板処理方法。

[72] 前記エッチングガスは NF_3 を含むことを特徴とする請求項70記載の基板処理方法

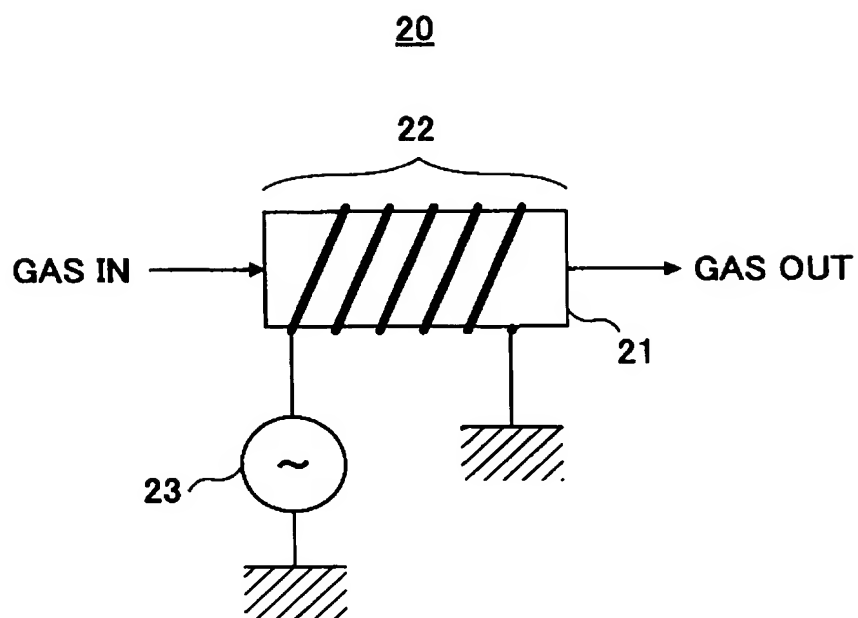
- 。
- [73] 前記エッチングガスは F_2 を含むことを特徴とする請求項70記載の基板処理方法。
- [74] 前記希釈ガスは、Ar, Kr, Xeのいずれかより選ばれることを特徴とする請求項70記載の基板処理方法。
- [75] 前記プラズマ発生装置は、トロイダル型プラズマ発生装置であることを特徴とする請求項70記載の基板処理方法。
- [76] 前記プラズマ発生装置は、平行平板型プラズマ発生装置、誘導結合型プラズマ発生装置、ECR型プラズマ発生装置、ヘリコン波型プラズマ発生装置、マイクロ波共振器型プラズマ発生装置のいずれかであることを特徴とする請求項70記載の基板処理方法。

[図1]

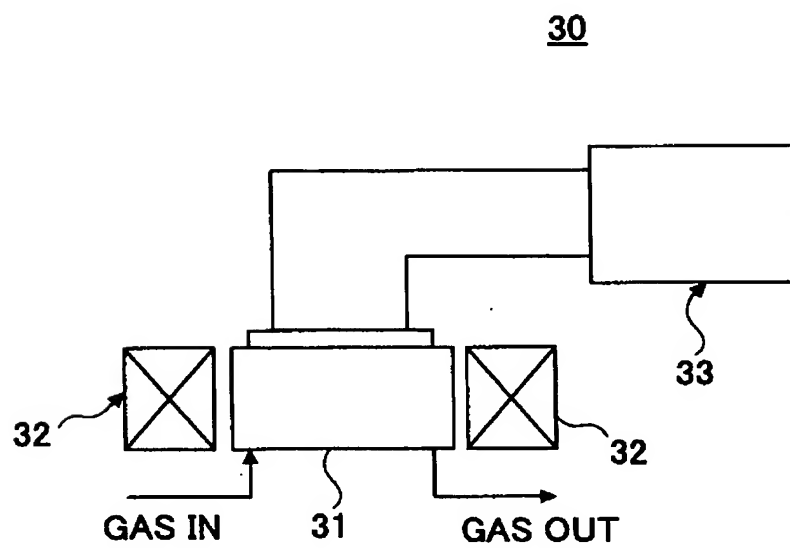
10



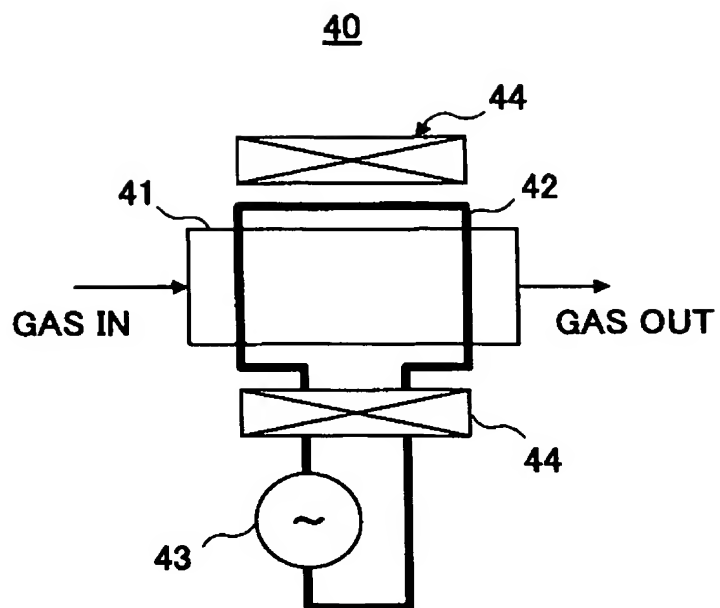
[図2A]



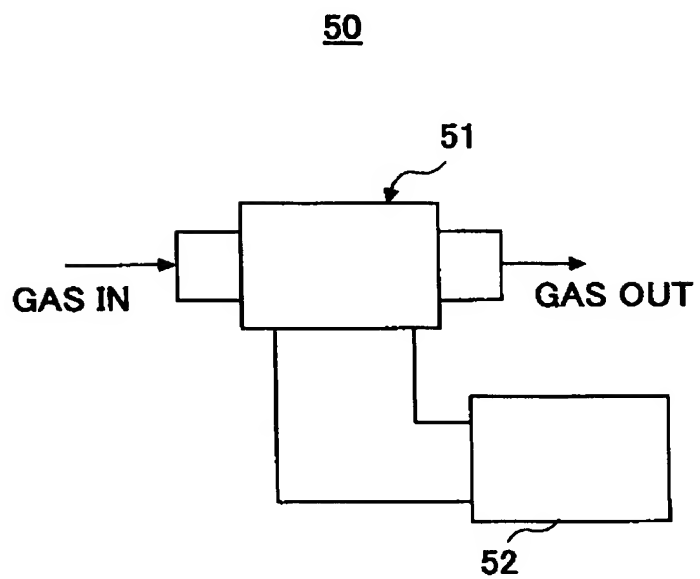
[図2B]



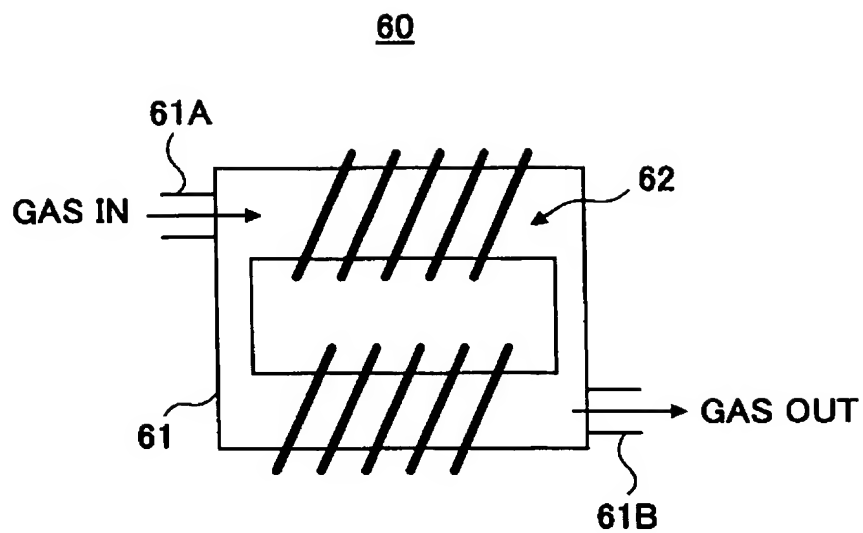
[図2C]



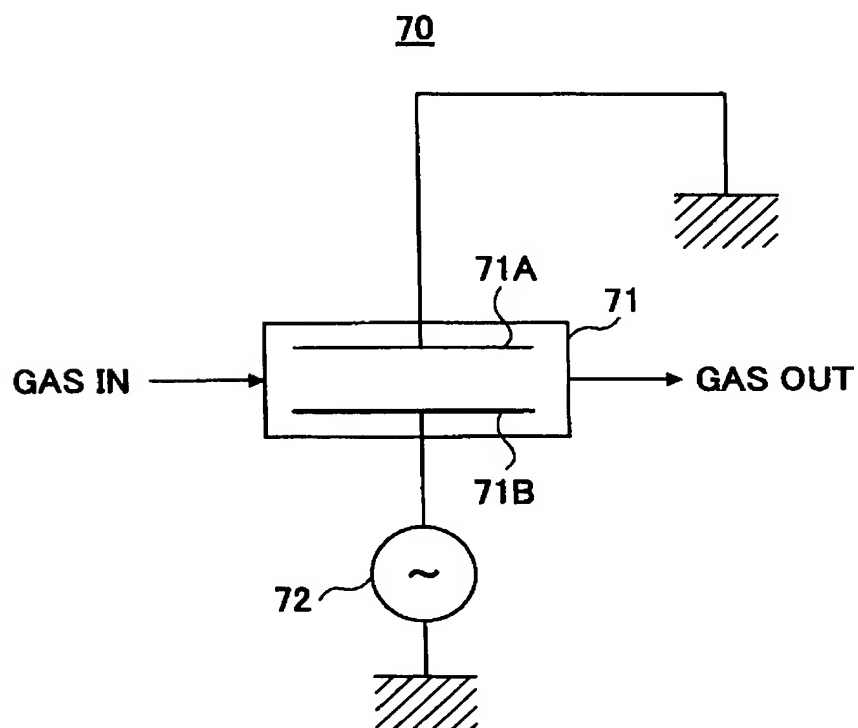
[図2D]



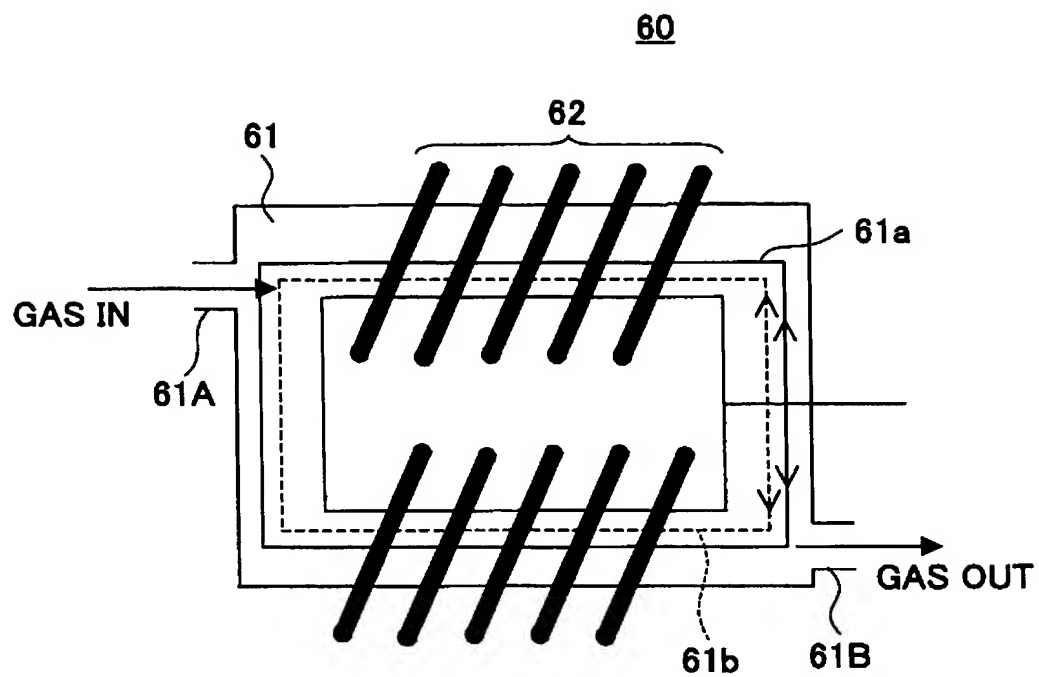
[図2E]



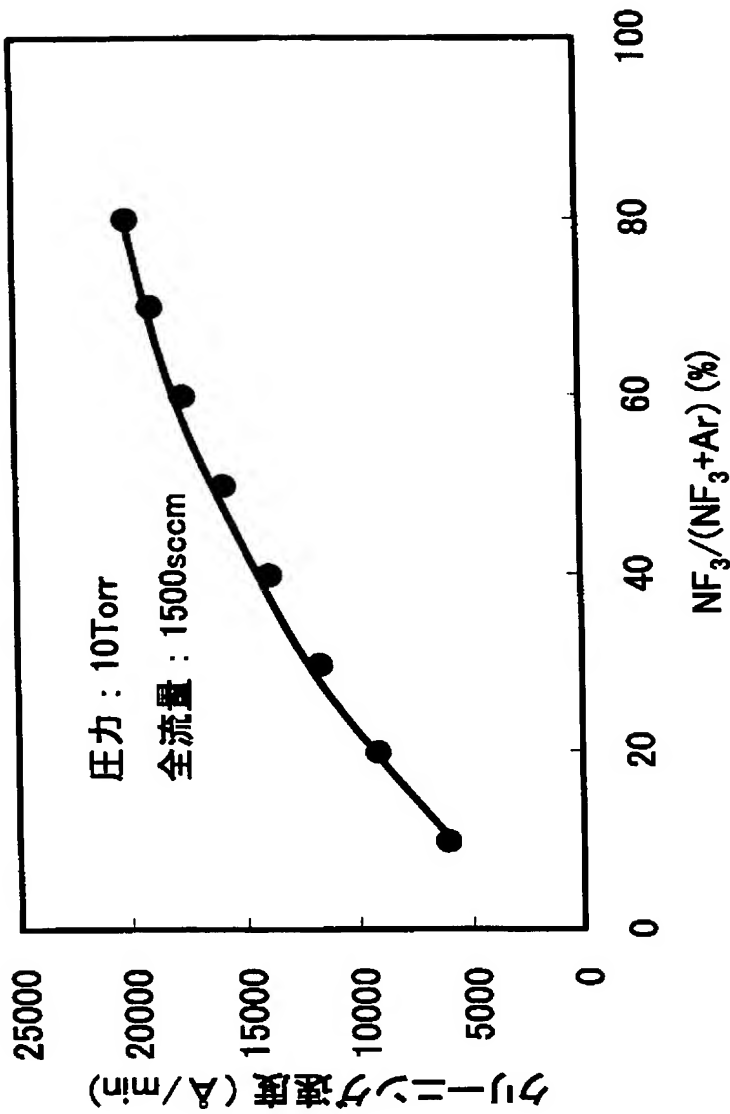
[図3]



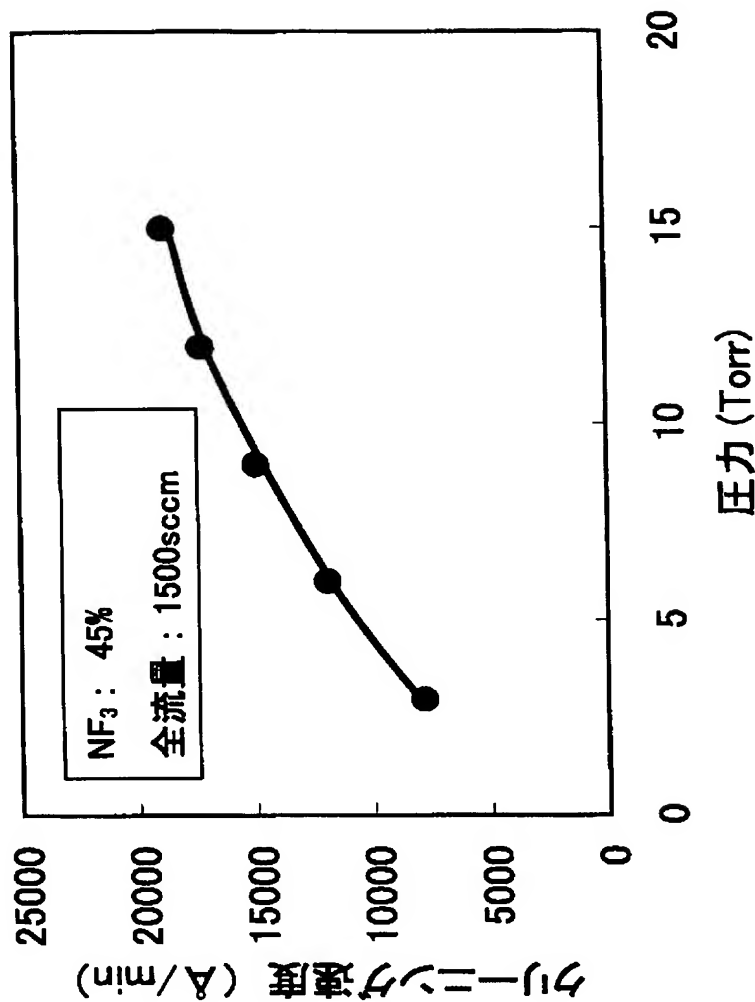
[図4]



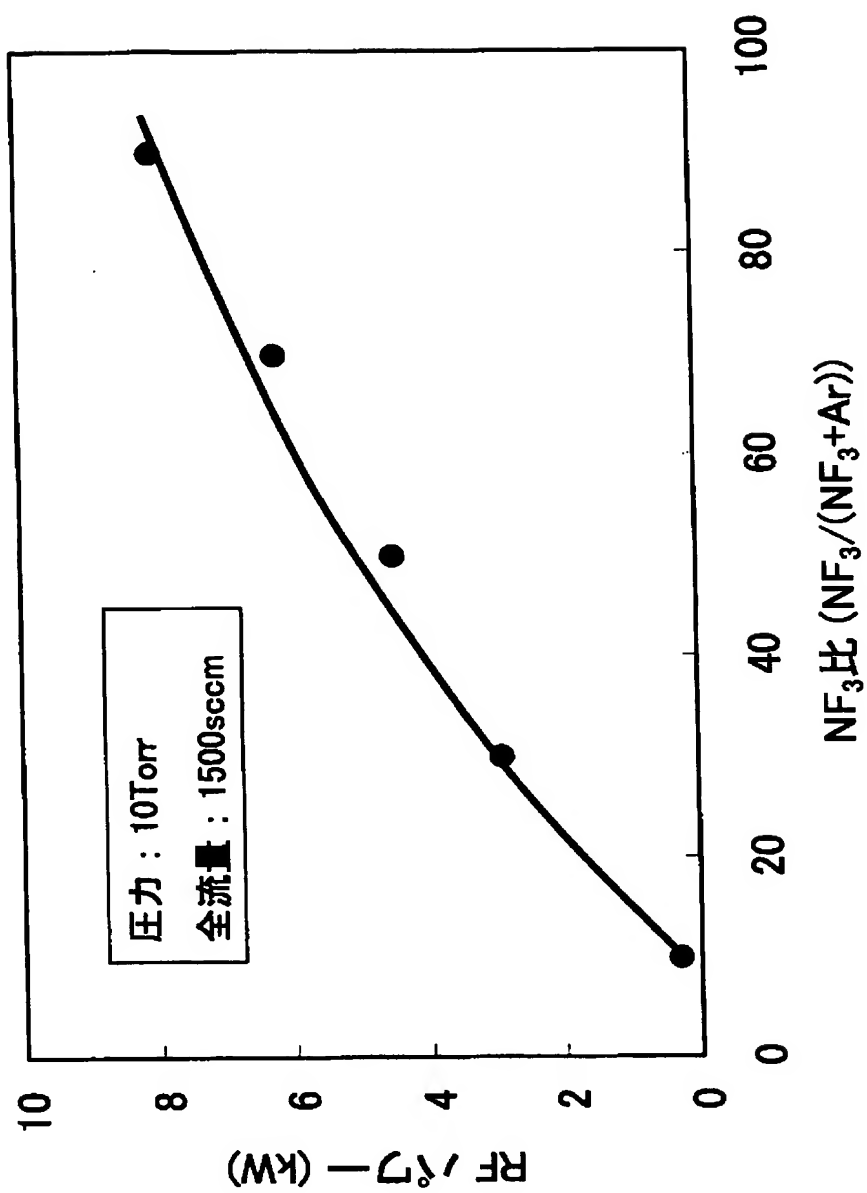
[図5]



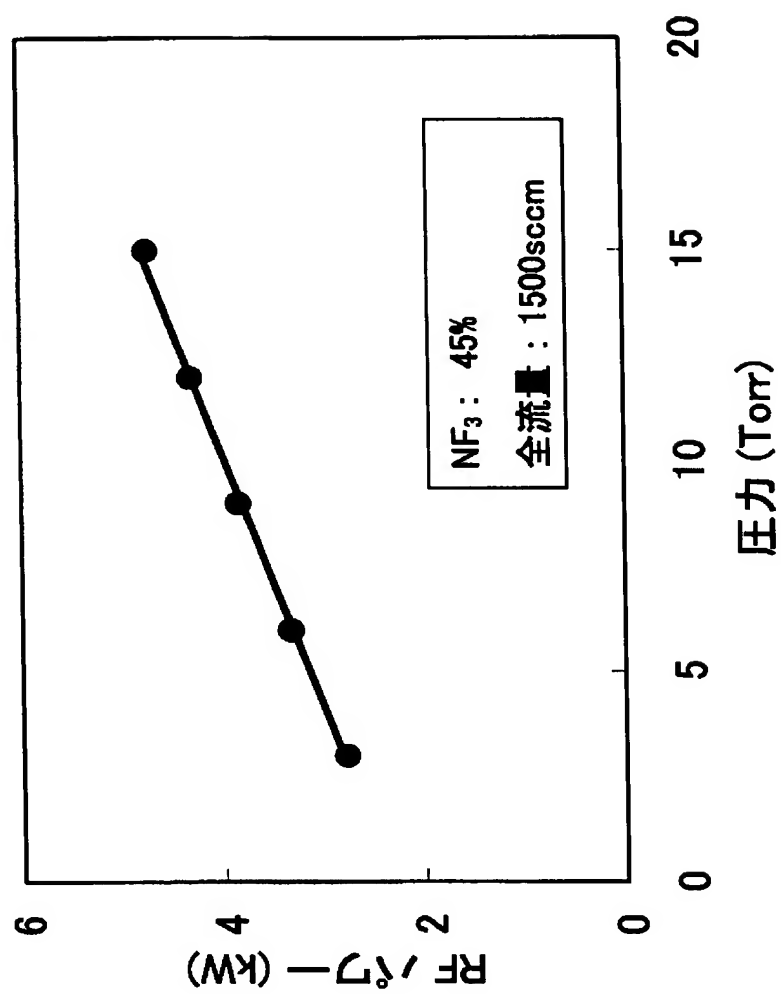
[図6]



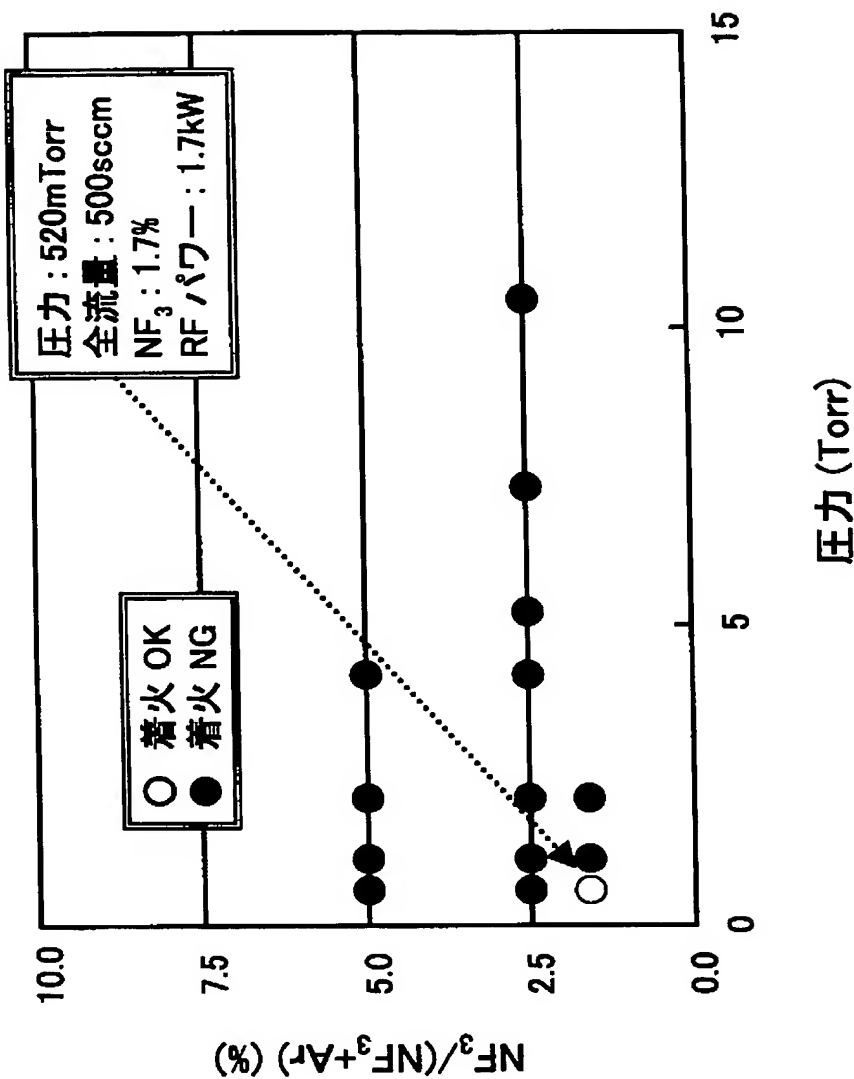
[図7]



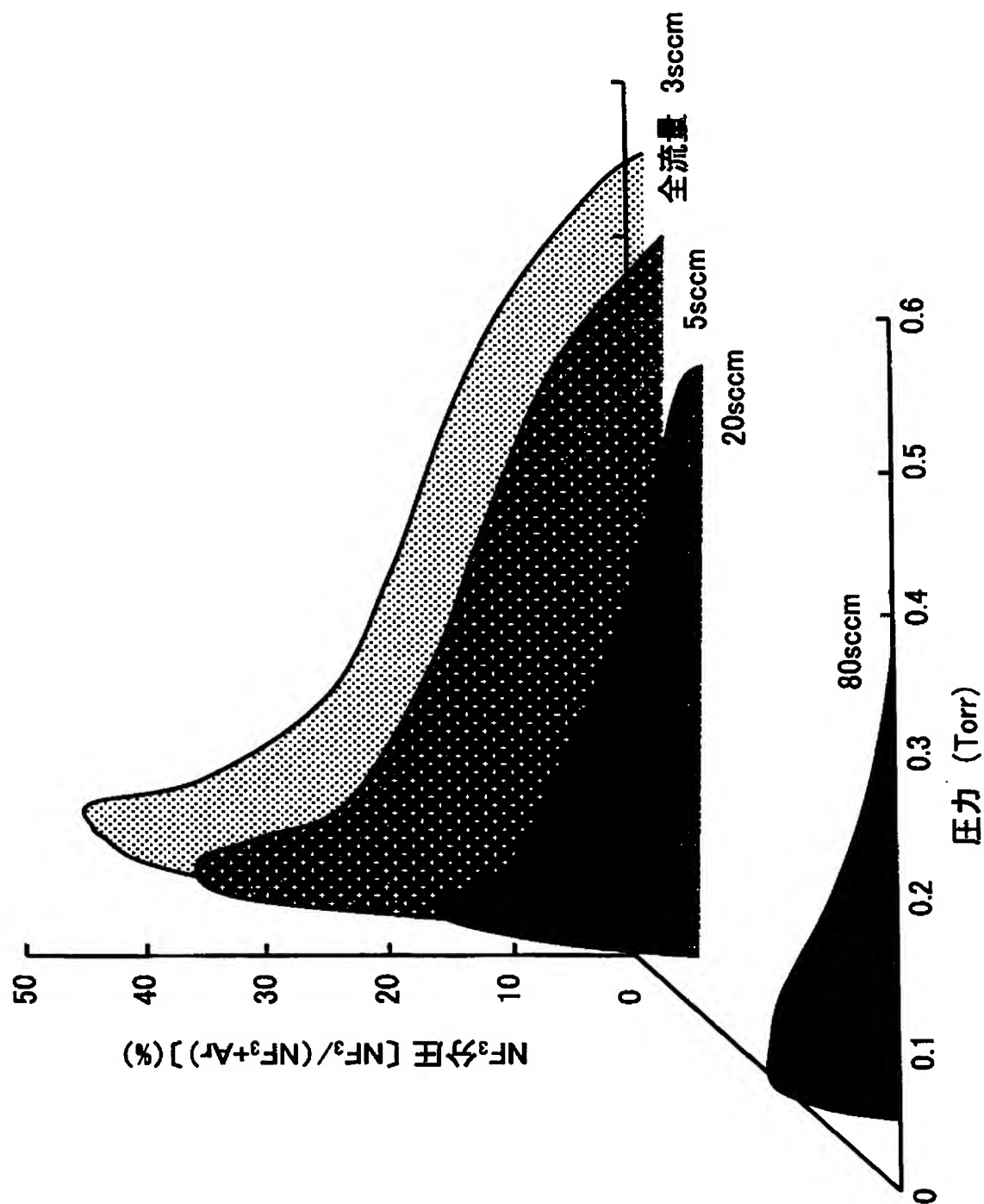
[図8]



[図9]

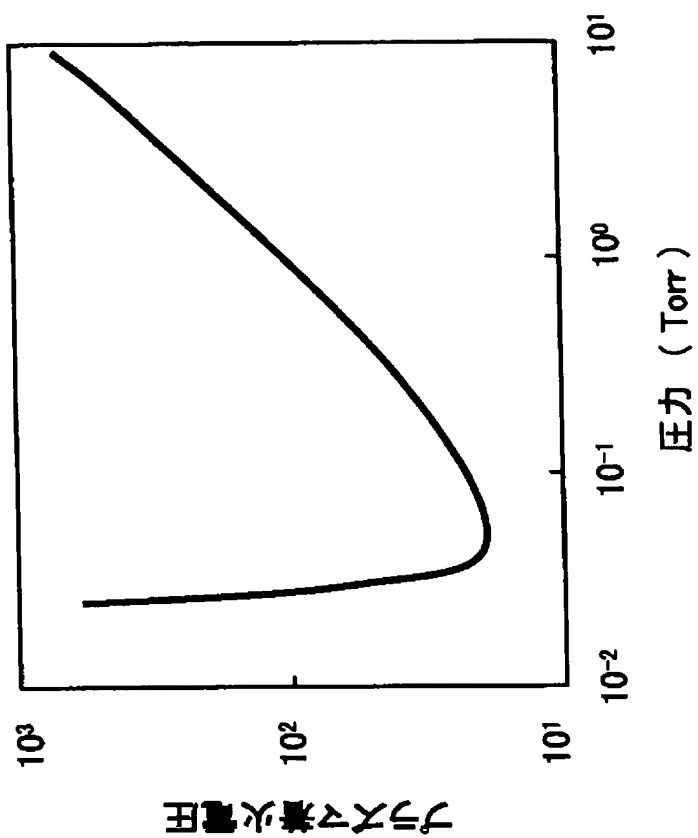


[図10]

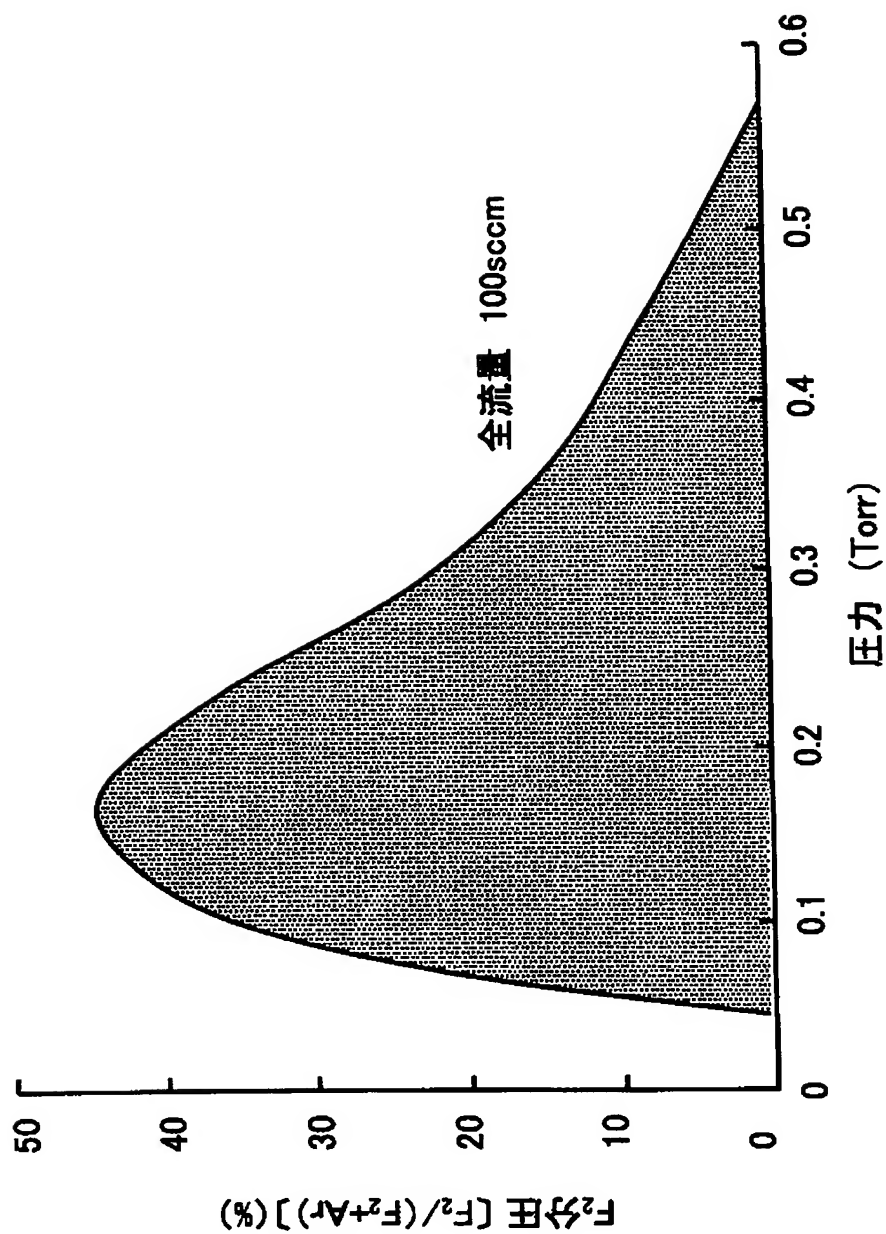


Best Available Copy

[図11]

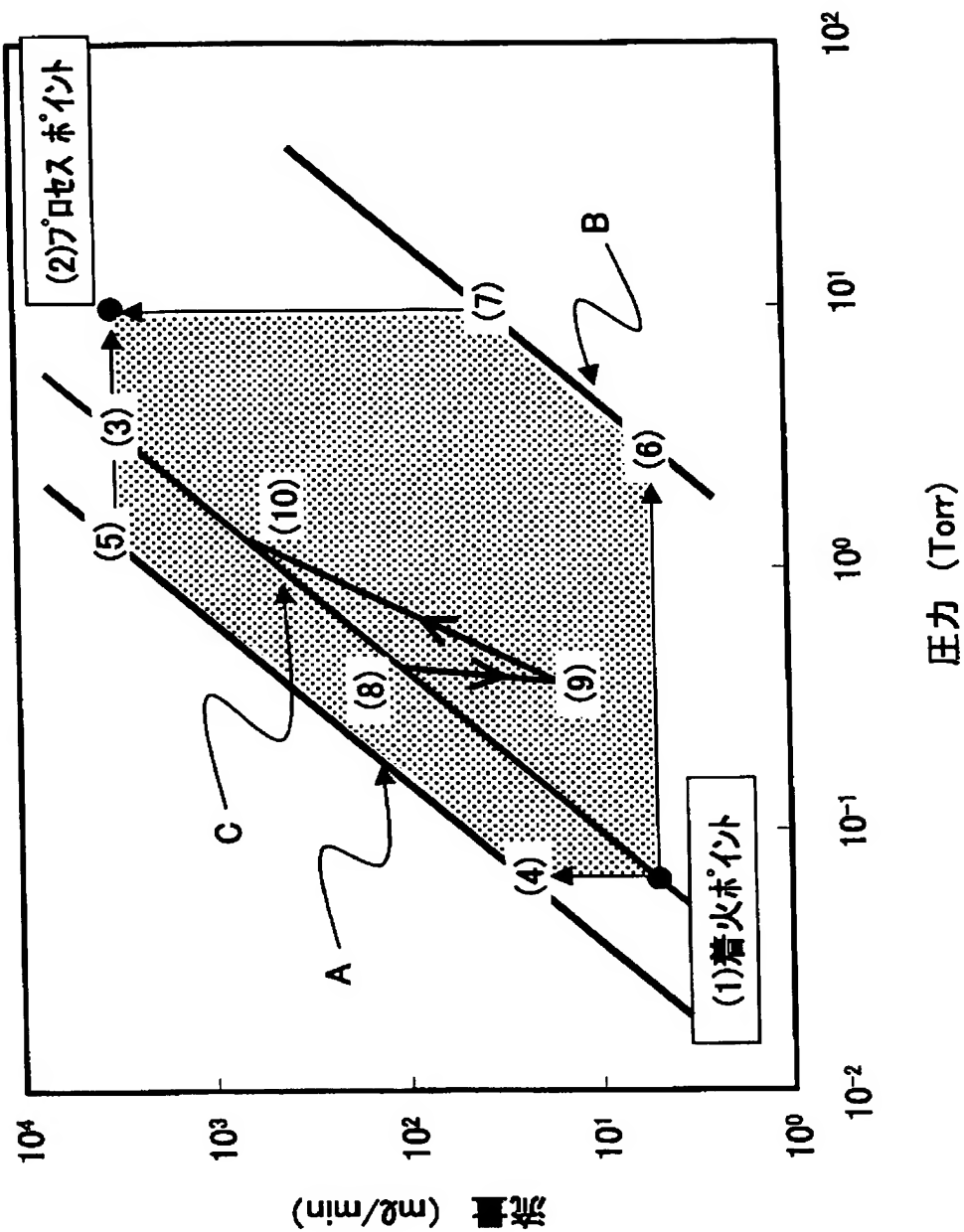


[図12]

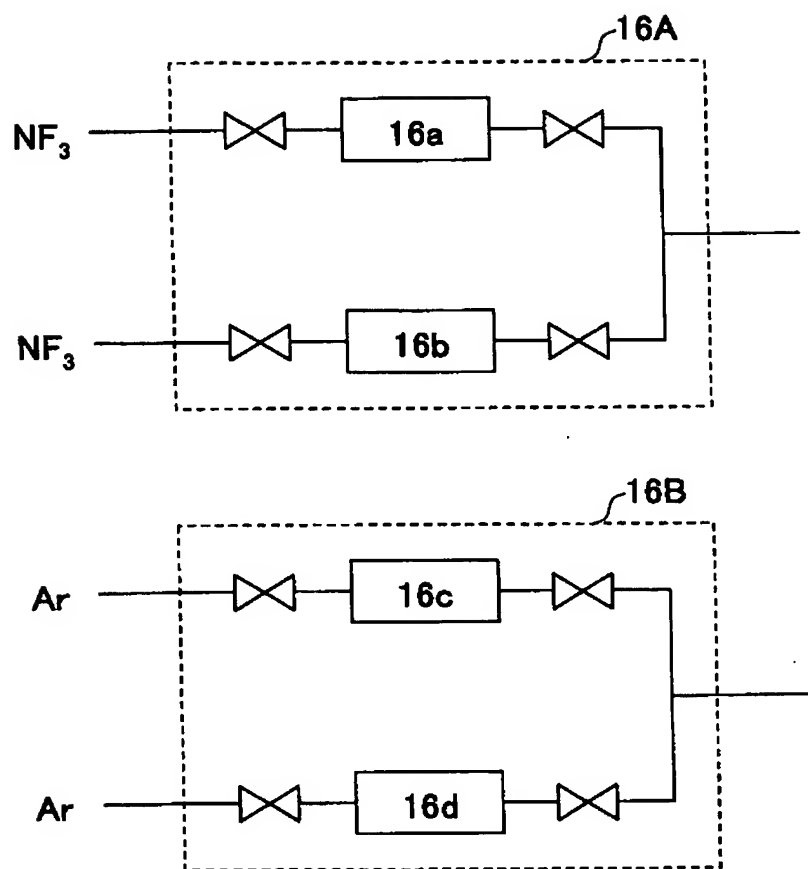


Best Available Copy

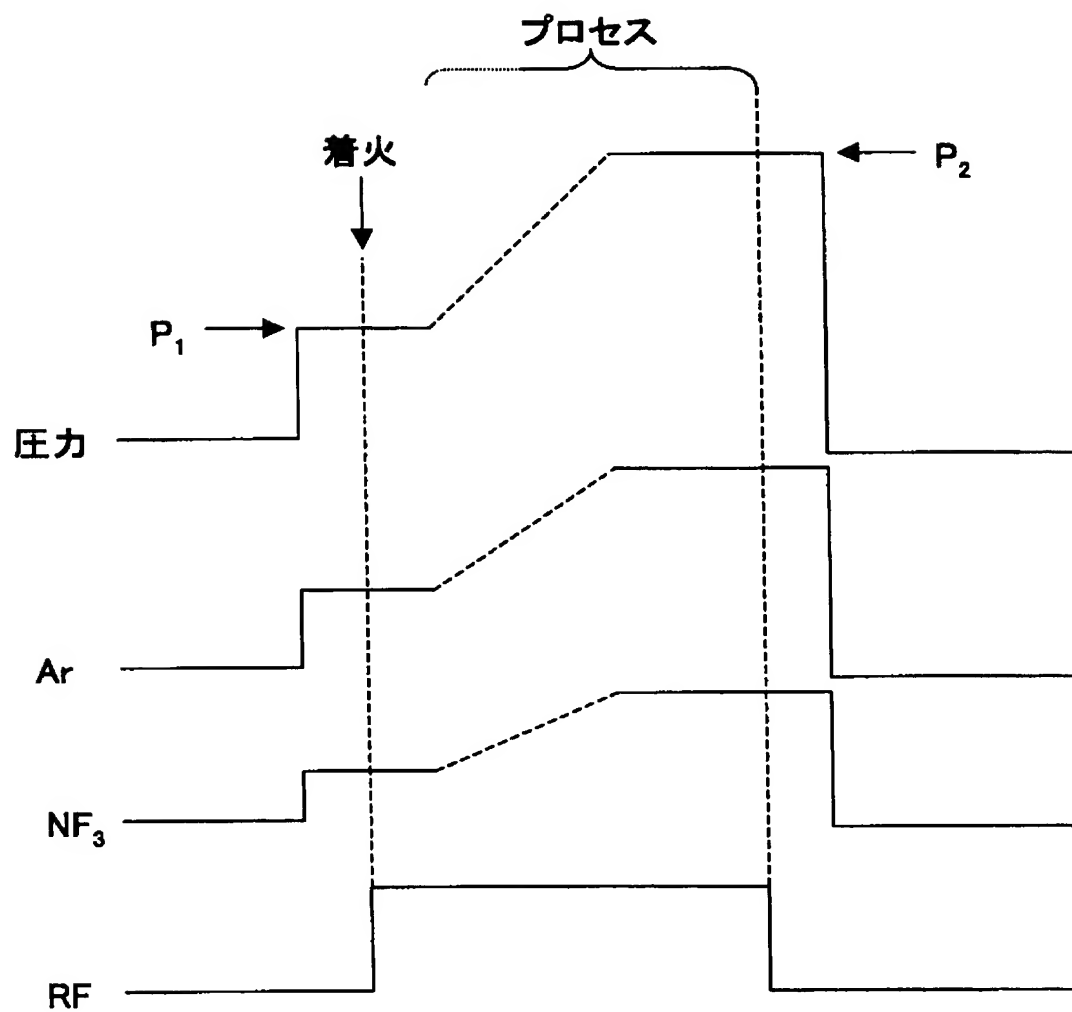
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/31, C23C16/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/31, C23C16/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-288223 A (Toshiba Corp.), 01 November, 1996 (01.11.96), Par. Nos. [0050] to [0054] (Family: none)	1-5, 8-13, 16, 17, 25-33, 41-48
Y	JP 58-45736 A (The Perkin Elmer Corp.), 17 March, 1983 (17.03.83), Page 2, lower left column, line 17 to page 4, upper right column, line 20; Figs. 1, 2 & EP 73963 A1 & US 4431898 A	1-5, 8-13, 16, 17, 25-33, 41-48, 54, 61, 68, 75
Y	JP 2002-75973 A (Applied Materials, Inc.), 15 March, 2002 (15.03.02), Par. Nos. [0007] to [0021]; Fig. 1 & EP 1164628 A2 & KR 2001112652 A & TW 516076 A	1-5, 8-13, 16, 17, 25-33, 41-48, 54, 61, 68, 75

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 September, 2004 (27.09.04)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009026

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-343600 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 29 November, 2002 (29.11.02), Par. Nos. [0013] to [0019]; Fig. 1	5, 8, 13, 17, 25, 33, 41-43, 47, 54, 61
X	& KR 2002089173 A	<u>49-53, 55-60</u>
X	JP 2003-151971 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 23 May, 2003 (23.05.03), Par. Nos. [0030] to [0032]; Fig. 2 (Family: none)	63-67, 69-74, 76 <u>68, 75</u>
X	JP 7-283140 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 27 October, 1995 (27.10.95), Par. Nos. [0001], [0002] (Family: none)	70, 74
A	JP 7-153739 A (Air Products and Chemicals Inc.), 16 June, 1995 (16.06.95), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0027] to [0030] & US 5413670 A	2-4, 8-10, 12, 16, 25, 26, 28-30, 32, 41, 42, 44-46, 48
A	JP 2001-85418 A (Applied Materials, Inc.), 30 March, 2001 (30.03.01), Par. Nos. [0057] to [0072]; Figs. 8, 10, 11 & EP 1065295 A1	6, 7, 14, 15, 18-24, 34-40, 49, 50, 56, 62-76
A	JP 9-251935 A (Applied Materials, Inc.), 22 September, 1997 (22.09.97), Par. Nos. [0022] to [0028] & US 5916455 A	1-76
A	JP 3-170678 A (Fujitsu Ltd.), 24 July, 1991 (24.07.91), Claim 1; page 4, upper right column, line 1 to lower left column, line 2; Fig. 3(C) (Family: none)	49-76

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009026

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As described in (extra sheet), the scope of claims of this international application describes three inventions classified into claims 1 to 48, 49 to 62 and 63 to 76.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009026

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Claims 1 to 48 and:

inventions relating to a method for generating a plasma in a toroidal plasma generator which has a passage having a gas inlet and a gas outlet and forming a circuit, and a coil wound around a part of the gas passage, characterized in that it comprises a step of supplying a mixed gas of an Ar gas containing at least 5 % of NF_3 and an NF_3 gas and driving the coil by a high frequency electric power, to thereby ignite the plasma.

Claims 49 to 62 and:

inventions relating to a method for generating a plasma, characterized in that it comprises a step of introducing a mixed gas of a diluting gas a reacting gas under a second pressure zone having a pressure lower than that in a first pressure zone, to ignite a plasma, and a step of increasing the pressure within a treatment chamber to the first pressure zone from the second pressure zone.

Claims 49 to 62 and:

inventions relating to a method for generating a plasma, characterized in that it comprises a step of introducing a mixed gas of a diluting gas a reacting gas at a second flow rate zone having a flow rate pressure lower than that in a first flow rate zone, to ignite a plasma, and a step of increasing the flow rate of the mixed gas to the first flow rate zone from the second flow rate zone.

Accordingly, the scope of claims of this international application describes three inventions classified into claims 1 to 48, 49 to 62 and 63 to 76.

Best Available Copy

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L21/31, C23C16/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L21/31, C23C16/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-288223 A (株式会社東芝) 1996.11.01 【0050】 - 【0054】 (ファミリーなし)	1-5, 8-13, 16, 17, 25-33, 41-48
Y	JP 58-45736 A (ザ・パーキン・エルマー・コーポレーション) 1983.03.17 第2頁左下欄第17行-第4頁右上欄第20行、第1図、 第2図 & EP 73963 A1 & US 4431898 A	1-5, 8-13, 16, 17, 25-33, 41-48, 54, 61, 68, 75

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.09.2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 拓也

4R.

9169

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-75973 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 2002.03.15 【0007】 - 【0021】 【図1】 & EP 1164628 A2 & KR 2001112652 A & TW 516076 A	1-5, 8-13, 16, 17, 25-33, 41-48, 54, 61, 68, 75
Y	JP 2002-343600 A (東京応化工業株式会社) 2002.11.29 【0013】 - 【0019】 【図1】 & KR 2002089173 A	5, 8, 13, 17, 25, 33, 41-43, 47, 54, 61 <u>49-53, 55-60</u>
<u>X</u>		
X	JP 2003-151971 A (三菱重工業株式会社) 2003.05.23 【0030】 - 【0032】 【図2】 <u>Y</u> (ファミリーなし)	63-67, 69-74, 76 <u>68, 75</u>
X	JP 7-283140 A (日本電信電話株式会社) 1995.10.27 【0001】 【0002】 (ファミリーなし)	70, 74
A	JP 7-153739 A (エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレーテッド) 1995.06.16 【請求項1】 - 【請求項4】 【0027】 - 【0030】 & US 5413670 A	2-4, 8-10, 12, 16, 25, 26, 28-30, 32, 41, 42, 44-46, 48
A	JP 2001-85418 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 2001.03.30 【0057】 - 【0072】 【図8】 【図10】 【図11】 & EP 1065295 A1	6, 7, 14, 15, 18-24, 34-40, 49, 50, 56, 62-76
A	JP 9-251935 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 1997.09.22 【0022】 - 【0028】 & US 5916455 A	1-76
A	JP 3-170678 A (富士通株式会社) 1991.07.24 特許請求の範囲第1項、第4頁右上欄第1行-第4頁左下欄第2行、第3図(C) (ファミリーなし)	49-76

請求の範囲 1～48

ガス入口とガス出口とを備え、周回路を形成するガス通路と、ガス通路の一部に巻回されたコイルとを有するトロイダル型プラズマ発生装置におけるプラズマ発生方法であって、ガス通路中に、少なくとも5%のNF₃を含むArガスとNF₃ガスの混合ガスを供給し、コイルを高周波電力により駆動してプラズマを着火する工程を含むプラズマ発生方法に係る発明である。

請求の範囲 49～62

プラズマ発生装置に希釈ガスと反応ガスの混合ガスを、第1の圧力帯よりも低い第2の圧力帯で導入し、プラズマを着火する工程と、処理容器内部の圧力を、第2の圧力帯から第1の圧力帯まで増大させる工程を含むプラズマ発生方法に係る発明である。

請求の範囲 63～76

プラズマ発生装置に希釈ガスと反応ガスの混合ガスを、第1の流量帯よりも低い第2の流量帯で導入し、プラズマを着火する工程と、混合ガスの流量を、第2の流量帯から第1の流量帯まで増大させる工程を含むプラズマ発生方法に係る発明である。

よってこの国際出願の請求の範囲には、1～48、49～62、63～76に区分される3つの発明が記載されている。

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(特別ページ) に示したように、この国際出願の請求の範囲には、1～48、49～62、63～76に区分される3つの発明が記載されている。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。